

Instituto Politécnico de Portalegre  
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Preparação e Caracterização de Eléktodos de Oxi-hidróxido de  
Níquel para Eletrolisadores Alcalinos de Ureia com vista à  
Produção de Hidrogénio

Mestrado em Tecnologia e Valorização Ambiental e Produção de Energia

***Dissertação de Mestrado***

Paulo Sérgio de Matos Duarte

Orientador: Prof. Doutor Luís Rodrigues

Co-orientador: Prof. Doutor Paulo Brito

Dezembro, 2014

***“As dificuldades servem para estimular e não para desencorajar. O espírito humano fica mais forte através do conflito”***

***William Ellery Channing***

## **Agradecimentos**

Quero agradecer aos meus orientadores, o Doutor Luiz Filipe F. T. T. G. Rodrigues e o Doutor Paulo Sérgio Duque Brito, por se terem disponibilizado para serem meus orientadores da dissertação e por me terem ajudado e aconselhado sempre que precisei. Um especial agradecimento também a minha namorada Daniela Alexandra Antunes Chambel pela força, paciência e apoio, sem os quais teria sido muito mais difícil a realização desta dissertação.

Por último, mas não menos importante, não posso deixar de agradecer aos meus pais Mário Nunes Duarte e Isabel Maria Gravelho de Matos e a toda a minha família, pois sem o seu apoio, a todos os níveis, não teria sido possível terminar o curso.

## Resumo

O hidrogénio tem vindo a ser considerado como uma energia renovável com forte potencial para funcionar como substituto dos combustíveis fósseis que atualmente estão na base da economia mundial.

Pode ser obtido por vários processos entre os quais se destaca a obtenção por eletrólise da água, por ser esta um recurso abundante e poder-se recorrer a energias renováveis como fonte de energia ~~de~~ para alimentar o eletrolisador.

Tem vindo a ser estudado a utilização direta da ureia presente na urina contida em dejetos de animais e em esgotos de saneamento público normalmente encaminhados para rios, fossas ou para as ETAR municipais, cujo tratamento é necessário e envolve obviamente custos [15]. A eletrólise da ureia com vista a produção de hidrogénio tem várias vantagens, entre as quais a necessidade de um potencial mais baixo em relação à eletrólise de soluções aquosas alcalinas, o fato de produzir três moléculas de hidrogénio por cada molécula de ureia convertida, em vez das duas produzidas por cada molécula de água transformada, no caso da eletrólise de soluções alcalinas. Para além disso, poderá contribuir reduzir a poluição de solos, águas e atmosfera, uma vez que evitaria que a ureia, que constitui uma enorme carga ambiental, ajude a nitrificar aqueles meio e se degrade por meios naturais originando amónia que contribui para a formação de sulfatos e nitratos de amónia na atmosfera e que podem originar problemas de saúde [15].

Neste trabalho preparou-se e caracterizou-se elétrodos de aço modificados por misturas de óxido e oxi-hidróxido de níquel, bem como a co-deposição destes com zinco, com vista à sua aplicação eletrocatalisadores em eletrolisadores alcalinos de ureia para produção de hidrogénio apontando para o desenvolvimento de um sistema energético eco sustentável.

## **ABSTRACT**

Hydrogen has been considered as a renewable energy with a significant potential to be a replacement of fossil fuels that currently underpin the global economy. Can be obtained by various processes among which stands out the electrolysis of water, since it is an abundant resource and may be used as an renewable energy to power the electrolyzer.

It has been studied the direct use of urea in the urine contained in animal waste and public sanitation sewers usually referred for rivers, drains or municipal WWTP, the treatment is necessary and obviously involves costs [15]. The electrolysis of urea in order to produce hydrogen has several advantages, including the need for a lower potential compared to the electrolysis of alkaline aqueous solutions, the fact of producing three hydrogen molecules converted per urea molecule rather produced by each of the two water molecule processed in the electrolysis of alkaline solutions. In addition, it can help reduce pollution of soil, water and atmosphere, since it would prevent the urea, which is a major environmental load, not degrade by natural means causing ammonia that contributes to the formation of ammonium sulphates and nitrates in atmosphere and which can lead to health problems [15].

In this work were prepared and characterized mild steel electrodes modified by mixtures of oxide and nickel oxy-hydroxide as well as the co-deposition of zinc with a view to their application in electrocatalysts alkaline and urea electrolysis to produce hydrogen pointing to the development of a sustainable energy eco system.

## **Glossário**

AFC – Alkaline Fuel Cells

AIE - Agência Internacional de Energia

APREN - Associação Portuguesa de Energias Renováveis

BTU – Unidade de energia térmica Britânica

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

IEO2013 - International Energy Outlook 2013

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells

Ni Q – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel submetido a tratamento químico

mergulhado em NaOH por 24H

Ni Q e T – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel submetido a tratamento químico

mergulhado em NaOH por 24H e posteriormente submetido a tratamento térmico a

400°C durante uma hora

Ni T – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel submetido a tratamento térmico a

400°C durante uma hora

NiZn Q – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel e zinco submetido a tratamento

químico mergulhado em NaOH por 24H

NiZn Q e T – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel e zinco submetido a tratamento

químico mergulhado em NaOH por 24H e posteriormente submetido a tratamento

térmico a 400°C durante uma hora

NiZn T – Eléctrodo de aço-carbono modificado com níquel e zinco submetido a tratamento

térmico a 400°C durante uma hora

OCDE – *Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico*

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells

PEM – Proton Exchange Membrane

PEMFC – Proton Exchange fuel cells

XRF – Florescência de raio x

# Índice

<b>Enquadramento Teórico</b> .....	7
<i>CAPÍTULO I – “Economia do Hidrogénio”</i> .....	10
<b>1. Economia do Hidrogénio</b> .....	11
1.1 Processos de Produção de Hidrogénio.....	12
1.1.1 Separação Termoquímica da Água .....	12
1.1.2 Reformação a Vapor de Hidrocarbonetos .....	12
1.1.3 Gaseificação de Biomassas .....	13
1.1.4 Produção Eletrolítica de Hidrogénio .....	13
1.2 Termodinâmica da Eletrólise da Água.....	14
1.3 Distribuição de Hidrogénio.....	15
1.3.1 Armazenamento do Hidrogénio .....	16
1.3.2 Armazenamento como Hidrogénio Líquido.....	16
1.3.3 Armazenamento como Gás Comprimido.....	17
1.3.4 Absorção do Gás num Sólido.....	17
1.3.5 Armazenamento em Microesferas de Vidro.....	18
1.3.6 Armazenamento como Hidretos a Alta e Baixa Temperaturas .....	18
1.3.6 Armazenamento em Hidretos Alcalinos .....	19
1.3.7 Armazenamento em Nanotubos de Carbono.....	20
1.3.8 Armazenamento sob a forma de Metanol.....	20
1.3.9 Armazenamento sob a forma de Gasolina e Outros Hidrocarbonetos .....	20
1.6 Células de Combustível .....	23
1.7 Ureia .....	25
1.7.1 Eletrólise da Ureia.....	25
1.7.2 Vantagens Relativamente a Utilização da Ureia .....	26
<i>Capítulo II - Metodologia</i> .....	28
<b>2. Metodologia</b> .....	29
2.1 Preparação da Superfície dos Eléttodos .....	29
2.2 Modificação da Superfície dos Eléttodos.....	30
2.3 Esquema do Procedimento Experimental .....	32
Preparação da superfície dos eléctrodos .....	32
Preparação das soluções para modificação da superfície dos eléctrodos.....	32
<i>Capítulo III – Análise e Discussão de Resultados</i> .....	33



<b>3.      Análise e Discussão de Resultados .....</b>	<b>34</b>
3.1 Análise Elementar dos Eléttodos .....	34
3.2 Análise Qualitativa dos Eléttodos .....	36
3.2.1 Análise da Cinética do Processo e Confirmação do Efeito Catalítico do Ni.....	36
3.2.2 Comparação da Evolução da Intensidade de Corrente nos Vários Eléttodos .....	38
3.2.2.1 Comparação das Curvas de Polarização e Determinação de $i_0$ e dos Declives de Tafel em KOH a 5 M .....	39
3.2.2.2 Comparação das Curvas de Polarização e Determinação de $i_0$ e dos Declives de Tafel em KOH a 5 M Contendo Ureia a 0,33 M.....	43
3.2.2.3 Comparação da Performance dos Eléttodos Segundos os Eletrólitos Contendo KOH a 5 M com e sem a Presença de Ureia a 0,33 M.....	46
3.2.3 Produção de hidrogénio com ureia e eficiência dos eléctodos .....	47
3.2.3.1 Determinação do potencial a aplicar para descarga de hidrogénio .....	47
3.2.3.2 Descarga de Hidrogénio e determinação da eficiência dos eléctodos .....	48
<b>Capítulo IV - Conclusão .....</b>	<b>50</b>
<b>4.      Conclusões.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo V - Bibliografia.....</b>	<b>53</b>
<b>5.      Bibliografia .....</b>	<b>54</b>
<b>Capítulo VI – Anexo I .....</b>	<b>60</b>
<b>Capítulo VII – Anexo II .....</b>	<b>68</b>

## Índice de Figuras

Figura 1: Consumo mundial de energia em Btu (história e previsões). [1] .....	7
Figura 2: Evolução do consumo de energia por países/continentes (2000-2040), em Btu (British thermal unit) [2] .....	8
Figura 3: Evolução histórica dos preços do petróleo no mercado internacional [4] .....	8
Figura 4: Esquema dos processos de produção e utilização. [5].....	11
Figura 5: Célula Eletrolítica Alcalina. [26].....	26
Figura 6: Aspectos dos elétrodos montados.....	29
Figura 7: Esquema do Procedimento Experimental.....	32
Figura 8: Voltametrias cíclicas a potenciais de -1.41 ate 0.6 V /Ag/AgCl em KOH a 5 M.....	37
Figura 9: Voltametrias cíclicas a potenciais de -1.41 até 0.6 V/Ag/AgCl em KOH 5 M contendo Ureia a 0.33 M.....	37
Figura 10: Curva de polarização dos elétrodos modificados por NiZn em KOH a 5 M .....	39
Figura 11: Curvas de polarização dos elétrodos Ni KOH a 5 M .....	41
Figura 12: Curvas de polarização dos elétrodos NiZn em KOH a 5 M contendo ureia a 0.33 M	43
Figura 13: Curva de polarização dos elétrodos Ni KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	45
Figura 14: Potenciais de repouso dos elétrodos modificados em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	47
Figura 15: Voltametrias cíclicas dos elétrodos modificados em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	48
Figura 16: Curva de polarização do eletrodo NiZn Q em KOH a 5 M .....	61
Figura 17: Curva de polarização do eletrodo NiZn T em KOH a 5 M.....	61
Figura 18: Curva de polarização do eletrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M .....	62
Figura 19: Curvas de Tafel do eletrodo Ni KOH a 5 M.....	62
Figura 20: Curva Tafel do eletrodo Ni T em KOH a 5 M .....	63
Figura 21: Curvas de Tafel do eletrodo Ni Q e T em KOH a 5 M .....	63
Figura 22: Curvas de Tafel do eletrodo aço carbono não modificado em KOH a 5 M .....	64
Figura 23: Curvas de Tafel do eletrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	65
Figura 24: Curvas de Tafel do eletrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	65

Figura 25: Curvas de Tafel do elétrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M.....	65
Figura 26: Curvas de Tafel do elétrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	66
Figura 27: Curvas de Tafel do elétrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	66
Figura 28: Curvas de Tafel do elétrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M.....	67
Figura 29: Curvas de Tafel do elétrodo aço carbono em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .	67
Figura 30: Ensaio potenciostato do elétrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	69
Figura 31: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	69
Figura 32: Ensaio potenciostato do elétrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	70
Figura 33: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	71
Figura 34: Ensaio potenciostato do elétrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	71
Figura 35: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	72
Figura 36: Ensaio potenciostato do elétrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	72
Figura 37: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	73
Figura 38: Ensaio potenciostato do elétrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	73
Figura 39: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	74
Figura 40: Ensaio potenciostato do elétrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC .....	74
Figura 41: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M .....	75

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Tipos de Células de Combustível .....	25
Tabela 2: Concentrações dos principais elementos à superfície dos Eléttodos .....	35
Tabela 3: Eléttodos modificados por NiZn em KOH a 5 M .....	39
Tabela 4: Eléttodos modificados por Ni em KOH a 5 M.....	41
Tabela 5: Eléttodos modificados por NiZn em KOH a 5 M contendo Ureia a 0,33 M.....	43
Tabela 6: Eléttodos modificados por Ni em KOH a 5 M contendo Ureia a 0,33 M.....	45
Tabela 7: Medições Efetuadas durante o ensaio em potencióstato em KOH a 5 M contendo UREIA a 0,33 M.....	49

## Enquadramento Teórico

A Agência Internacional de Energia (AIE) divulgou a 25 de julho de 2013 um relatório com estimativas das necessidades energéticas mundiais até 2040 [1].

Segundo esta agência em 2040 a população mundial terá aumentado dois mil milhões sendo que 75 % desta encontrar-se-á na África e na Ásia do Pacífico e o consumo de energia nos países não integrantes da OCDE mais que duplicará nos próximos 30 anos em relação à demanda prevista para os países membros desta organização [1].

Segundo o IEO2013 (*International Energy Outlook 2013*), entre 2010 e 2040 o consumo energético mundial aumentará 56 %. Sendo que nos países da OCDE o consumo aumentará apenas 17 %, enquanto que nos países não membros da organização o aumento será de 90 % [1].

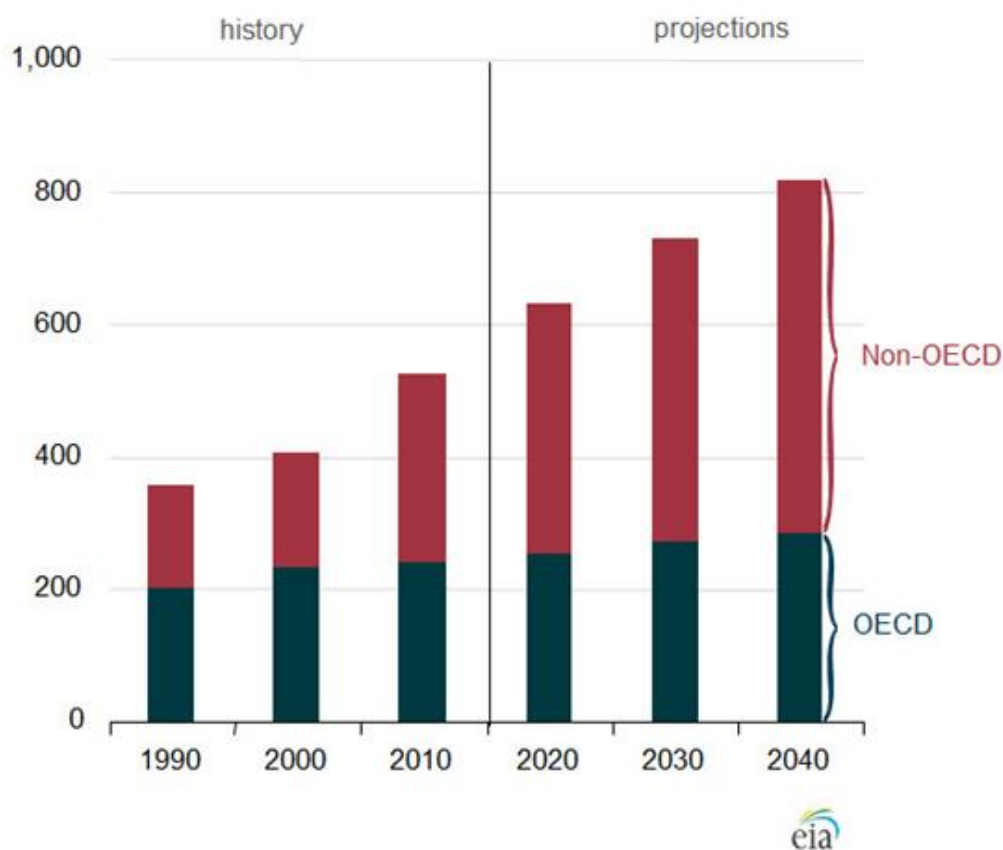


Figura 1: Consumo mundial de energia em Btu (história e previsões). [1]

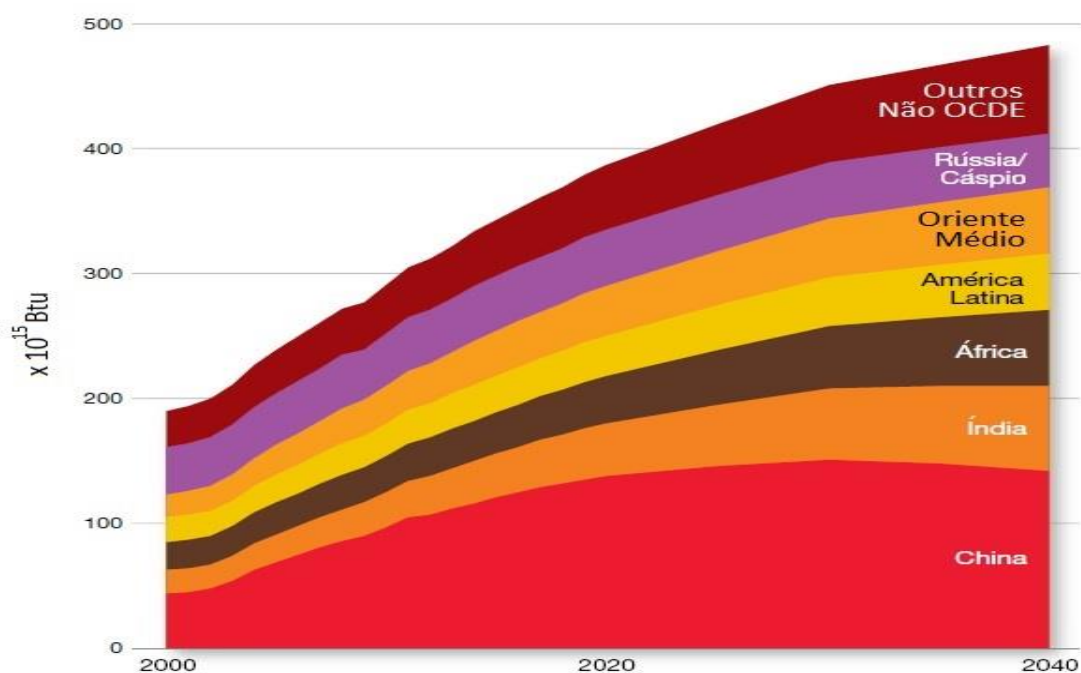
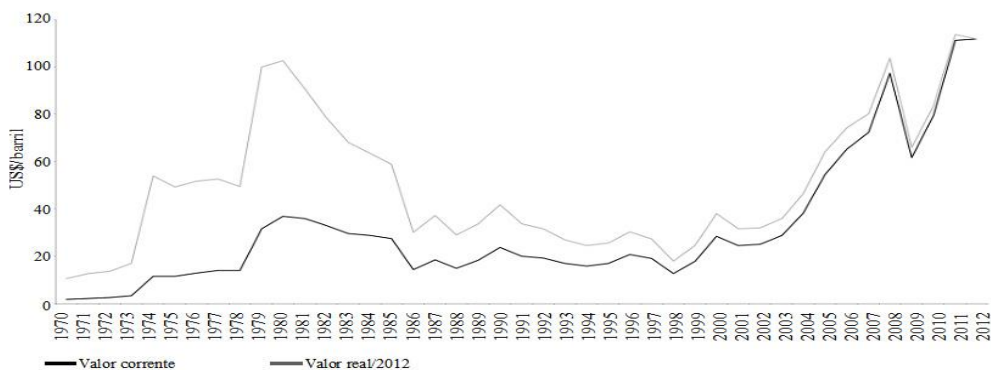


Figura 2: Evolução do consumo de energia por países/continentes (2000-2040), em Btu (British thermal unit) [2]

Apesar da evolução da produção das energias renováveis e nuclear, que tem vindo a crescer na última década, em média, 2,5 % por ano, o IEO2013 prevê que até 2040 a demanda mundial será ainda dominada em 80 % pelos combustíveis fósseis. [1]

Devido ao crescimento exponencial da população mundial, ao aumento do consumo energético nos países em desenvolvimento e à previsão de esgotamento das fontes energéticas fósseis e à pressão da procura das mesmas surgiu assim a ideia do fim da “energia barata” como podemos observa na figura 3.



Fonte: Platts. Elaboração: BP, Statistical Review of World Energy 2013. Nota: Até 1983, cotação do petróleo tipo “Arab Light”, de 1984 em diante, cotação do petróleo tipo Br ent; valores corrigidos para 2012, utilizando o CPI (consumer price index).

Figura 3: Evolução histórica dos preços do petróleo no mercado internacional [4]

Segundo a APREN [3], apesar de se verificar, em termos médios e em geral, uma descida dos preços de importação dos produtos energéticos em Portugal, pode-se verificar que entre 2006 e 2013 houve uma tendência acentuada de aumento no que respeita aos preços do petróleo e gás natural.

Segundo esta associação, as agências internacionais preveem a continuação do aumento do preço dos combustíveis fósseis nos próximos anos. [3]

Surge assim, a necessidade de se desenvolverem novas tecnologias de produção energética eficientes e que apontem também para a diminuição da poluição ambiental.

Neste trabalho relata-se a preparação e o estudo das propriedades eletroquímicas de eléctrodos produzidos por eletrodeposição de Ni e de NiZn e sujeitos a vários tipos de tratamentos pós-deposição, tais como, tratamento térmico e químico, bem com as suas prestações no processo da eletrólise alcalina da ureia.

## *CAPITULO I – “Economia do Hidrogénio”*



# 1. Economia do Hidrogénio

Dado o contexto referido no capítulo anterior, faz todo o sentido fazer referência à chamada “economia do hidrogénio”, baseada na utilização do hidrogénio, cujo elemento químico é H e sendo este o mais abundante no universo, mas cuja substância utilizada como fonte energética alternativa aos combustíveis fósseis é H<sub>2</sub>, de fácil obtenção e cuja combustão possui grande potencial energético libertando somente vapor de água. Esta “Economia do Hidrogénio” consiste na substituição da atual matriz energética que tem como base do seu sustento fontes de energias não renováveis como os combustíveis fósseis, por uma matriz baseada em fontes renováveis e no hidrogénio como vetor energético. Além disso esta matriz aponta para uma diminuição dos impactos ambientais e para uma garantia de segurança energética, pois o hidrogénio pode obter-se de diversas fontes, dando assim a possibilidade a cada país beneficiar das suas fontes e assim diminuir as importações energéticas [5].

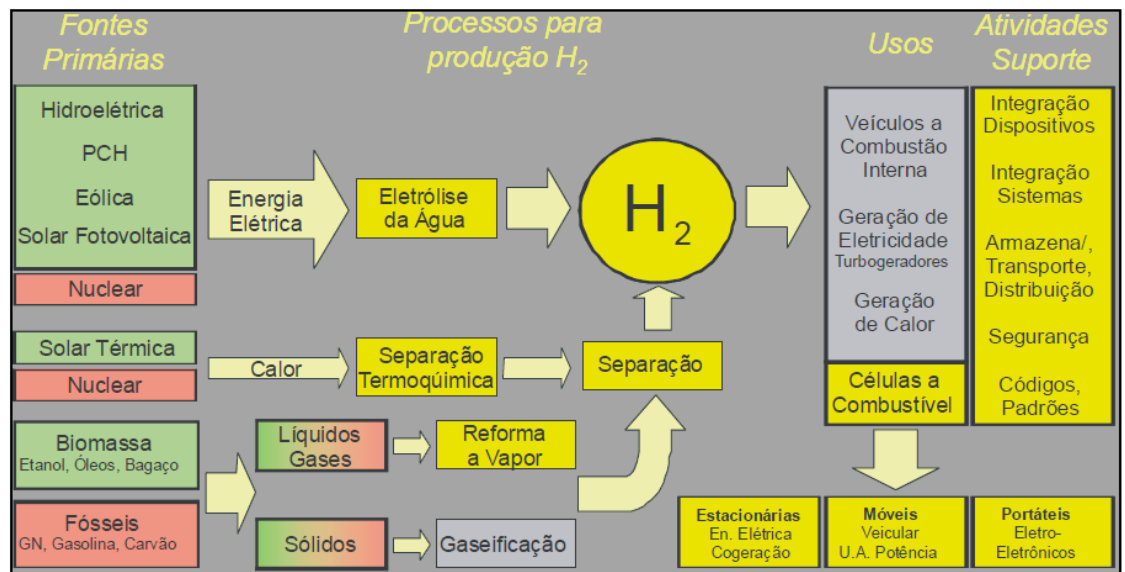


Figura 4: Esquema dos processos de produção e utilização. [5]

O hidrogénio não existe livre na terra mas pode ser obtido, como mostra a figura 4, por diversos métodos tais como a eletrólise da água, separação termoquímica da água, reformação (*reforming*) a vapor e gaseificação de hidrocarbonetos, podendo recorrer-se às fontes de energia não renováveis, tais como a energia nuclear e combustíveis fósseis, às fontes de energias renováveis, tais como a energia hidroelétrica, de

biomassa, energia solar fotovoltaica e térmica, sendo que no caso das energias renováveis pode-se afirmar que o hidrogénio provem de fontes de “energia verde”. [5]

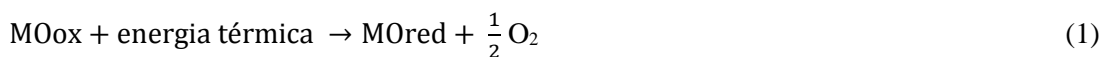
## 1.1 Processos de Produção de Hidrogénio

### 1.1.1 Separação Termoquímica da Água

Em meados da década de 1960 iniciaram-se estudos com objetivo de encontrar uma alternativa para produzir hidrogénio recorrendo à termólise da água em presença de catalisadores, mas sem necessidade de se recorrer a temperaturas muito elevadas [7] [25].

O mecanismo do processo termoquímico envolve duas ou mais etapas, utilizando como catalisadores óxidos metálicos que formam pares redox (MO<sub>ox</sub>/MO<sub>red</sub>) [7] [25].

Etapa 1

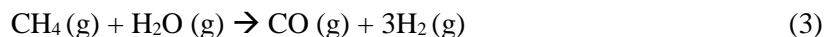


Etapa 2

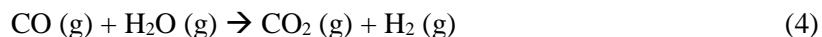


### 1.1.2 Reformação a Vapor de Hidrocarbonetos

Esta técnica baseia-se na exposição do gás natural ou dos hidrocarbonetos ao vapor de água a altas temperaturas para produção de hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono. Esta tecnologia é usada na indústria, sendo a maioria do hidrogénio obtida por “processamento do vapor” de gás natural ou metano [8]:



Seguidamente é necessário eliminar o monóxido de carbono com auxílio de vapor de água para produzir hidrogénio e dióxido de carbono adicional:



A eficiência deste método para obtenção de hidrogénio é da ordem dos 70 a 90 % [9]. Porém, este método tem 3 desvantagens. Uma delas prende-se com o facto de este método necessitar de combustíveis fósseis que são uma fonte de energia não renovável. Outra desvantagem é o facto de a produção baseada neste método, para responder a um consumo posterior, ficar mais cara por unidade energética do que se o combustível primário fosse usado

diretamente na combustão. Como ultima desvantagem este método liberta dióxido de carbono para o meio ambiente [9].

### 1.1.3 Gaseificação de Biomassas

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de um combustível, seja este sólido ou líquido, a temperaturas elevadas (850 – 1500 °C). É uma combinação de vários processos térmicos, tais como, combustão (reação química exotérmica entre uma substância e um gás, geralmente o oxigénio [52]), pirólise (ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor em um ambiente sem ou com pouco oxigénio [53]) e gaseificação (processo que transforma combustíveis sólidos ou líquidos numa mistura combustível de gases [54]) que ocorrem em intervalos de temperaturas, ou não, em diferentes zonas de um gaseificador. O produto principal resultante é um gás combustível composto por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogénio, hidrocarbonetos, vestígios de hidrocarbonetos pesados, água, azoto e resíduos tais como partículas de coque, cinza, alcatrão, ácido piro-lenhoso e alcatrão consideradas contaminantes. [47]

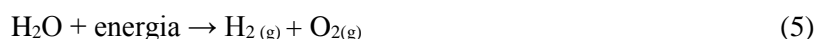
Os processos de gaseificação mais simples utilizam o ar como agente gaseificante, resultando na obtenção de um gás bastante diluído pelo azoto com baixo poder calorífico (5000 kJ/N·m<sup>3</sup>). Utilizando oxigénio puro como agente gaseificante, o poder calorífico do gás obtido é duas vezes superior (10000 kJ/N·m<sup>3</sup>) [10].

A desvantagem da utilização deste agente gaseificante é o custo adicional do sistema necessário para o separação do ar.

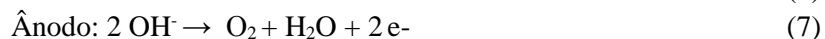
### 1.1.4 Produção Eletrolítica de Hidrogénio

A eletrólise da água é a decomposição de água (H<sub>2</sub>O) em oxigénio e hidrogénio por efeito da passagem de uma corrente elétrica. Uma fonte de corrente elétrica ligada a dois eletrodos mergulhados em água, originando-se o hidrogénio no cátodo e o oxigénio no ânodo [6].

A reação global do processo é a seguinte:



Sendo que nos referidos eletrodos temos as seguintes semi-reações:



Como podemos verificar, neste processo químico, além da energia proveniente da fonte externa, é consumida a água e existem dois elétrons envolvidos na dissociação de cada molécula de água [13].

## 1.2 Termodinâmica da Eletrólise da Água

O primeiro princípio da termodinâmica pode ser expresso por:

$$Q - W = \Delta H \quad (8)$$

Em que:

$Q$  = calor fornecido ao sistema;

$W$  = trabalho realizado pelo sistema;

$\Delta H$  = variação de entalpia do sistema;

Considerando que o único trabalho realizado é a energia elétrica aplicada ao eletrólito, sabemos que:

$$W = -nFE \quad (9)$$

Em que:

$n$  = número de elétrons transferidos;

$F$  = constante de Faraday ( $93485,31 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$E$  = diferença de potencial elétrico (V)

Substituindo o  $W$  pelo seu equivalente ficamos com a seguinte expressão:

$$E = \frac{\Delta H - Q}{n.F} \quad (10)$$

Considerando ainda que para um processo isotérmico reversível, o calor é dado por:

$$Q = T \cdot \Delta S \quad (11)$$

em que:

T = temperatura;

$\Delta S$  = variação da entropia;

Substituindo o Q por T $\Delta S$  obtemos o potencial mínimo reversível necessário para que ocorra eletrólise:

$$E_{rev} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (12)$$

Onde  $\Delta H - T\Delta S$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ . Nas condições de pressão atmosférica normal e de temperatura a 25 °C,  $\Delta S$  é igual a 39 J·K<sup>-1</sup>  $\Delta H$  é igual a 285577,6 J·mol<sup>-1</sup> e  $\Delta G$  igual a 236954,2 J·mol<sup>-1</sup> [14].

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n.F} = \frac{236954,2}{2 \times 96485,31} = 1,23 \text{ V} \quad (13)$$

### 1.3 Distribuição de Hidrogénio

O hidrogénio pode ser produzido em larga escala em fábricas especializadas, ou em pequena escala, no sítio onde este é necessário e consumido. A produção em unidades especializadas beneficia da economia de escala e a fábrica pode situar-se perto de uma grande massa de água, fundamental para a grande maioria dos processos de produção de hidrogénio. Alguns dos métodos, como é o caso da produção a partir do carvão e de biomassa, só podem ser aplicados em larga escala.

Em alternativa, a produção em pequena escala pode solucionar os problemas relacionados com o transporte, em especial se se usar como fonte de energia para sua obtenção recursos renováveis (solar, gás natural, etc...). Com a produção local, devido à existência de várias unidades produtoras dispersas, a quantidade de equipamento necessário à produção de hidrogénio é significativamente superior, logo os custos ao nível da sua manutenção são superiores aos da produção em grande escala.

Uma infraestrutura de produção de energia baseada no hidrogénio inclui a produção, as estruturas e métodos adjacentes ao transporte, armazenamento, estações de abastecimento para instalações de potência e tecnologia que converta o combustível hidrogénio em energia aproveitável por exemplo para edifícios, aplicações tecnológicas, veículos, etc...

Atualmente, 83 % do hidrogénio é produzido no próprio local de consumo, evitando o alto custo e a ineficiência do transporte de energia.

Os restantes 17% do hidrogénio produzido são na sua maioria transportados em garrafas e tanques, ou então, através de “*pipelines*” [27].

### 1.3.1 Armazenamento do Hidrogénio

No que respeita ao armazenamento de combustível, há que ter em consideração aspetos importantes como a segurança, para além do espaço necessário para armazenar o combustível suficiente para as necessidades.

Vários estudos, entre os quais, um efetuado pela Agência Nacional Norte-Americana de Padrões (*U.S. National Bureau of Standards*), estabeleceram que os perigos de usar o  $H_2$  como um combustível são diferentes dos da utilização dos combustíveis fósseis (petróleo, gasolina, gasóleo), mas não são maiores do que os do uso destes. O hidrogénio é altamente inflamável e explosivo no ar e, à mais pequena fuga, rapidamente se dispersa subindo no ar devido à sua baixa densidade [27].

### 1.3.2 Armazenamento como Hidrogénio Líquido

O hidrogénio é um gás à temperatura ambiente e à pressão atmosférica e com a redução de temperatura (até  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e com aumento da pressão pode condensar e passar para o estado líquido.

Em função do enorme aumento da massa volúmica que ocorre quando passa do estado gasoso ao líquido, este método permite armazenar grande quantidade de hidrogénio por unidade de volume facilitando o seu transporte, além de que, os perigos associados ao  $H_2$  líquido são menores do que os que ele representa como gás comprimido.

No entanto a conversão de hidrogénio do estado gasoso para o estado líquido requer uma grande quantidade de energia, o que faz deste um método de armazenamento caro. Embora o hidrogénio líquido seja consideravelmente mais denso que o gasoso, é muito menos denso que a gasolina, logo para fornecerem iguais quantidades de energia, um tanque de hidrogénio líquido pode ser 4 a 10 vezes mais pesado que um tanque de gasolina [28].

### 1.3.3 Armazenamento como Gás Comprimido

Este armazenamento é feito nomeadamente em cilindros (botijas) ou em tanques de pressão. Trata-se de um método de armazenamento direto e utilizado normalmente quando são necessárias pequenas quantidades de hidrogénio como por exemplo para estabelecimentos de ensino e investigação, automóveis com células de combustível, etc... [27]

A pressão de armazenamento pode variar entre os 200 e 250 bar para tanques de armazenamento de 50 litros. Para utilização em larga escala as pressões podem atingir 500-600 bar, aumentando, como é evidente, a densidade de armazenamento à medida que a pressão aumenta [27].

Em relação aos custos, por exemplo, para uma pressão de 350 bar, poderá ser exigida uma energia de aproximadamente 5% do valor energético total do hidrogénio a consumir [27].

Este método de armazenamento tem como vantagem a simplicidade do processo e o fácil transporte para onde vai ser consumido [27].

### 1.3.4 Absorção do Gás num Sólido

Neste método o hidrogénio é introduzido num recipiente que contém um substrato de partículas finas de carbono, onde fica retido por ação de forças moleculares.

O  $H_2$  é absorvido pelo carbono a temperaturas de entre -185 e -85 °C e a pressões entre 21 e 48 bar, sendo que quanto mais baixa for a temperatura e maior for a pressão de absorção maior será a quantidade absorvida [27].

Ao aquecer o recipiente que contém as partículas de carbono que retêm o hidrogénio ou se se reduzir a pressão o gás é libertado.

A densidade de armazenamento do hidrogénio por este método pode aproximar-se da densidade do método de armazenamento do  $H_2$  líquido, e como tal é também um processo seguro e rentável [27].

A vantagem deste método é o fato de as partículas de carbono poder ser produzido em grandes quantidades de forma de económica [27].

### 1.3.5 Armazenamento em Microesferas de Vidro

Este método utiliza esferas de vidro muito pequenas para guardar o hidrogénio a altas pressões. Estas esferas são carregadas com o gás hidrogénio a altas temperaturas, deixando-o passar através das paredes das esferas de vidro [30].

Ao baixar a temperatura o  $H_2$  é retido dentro das paredes das esferas.

Uma vez armazenado no interior das esferas, estas podem ser guardadas a temperatura ambiente, sem perda de hidrogénio, só se libertando por fornecimento de calor [30].

### 1.3.6 Armazenamento como Hidretos a Alta e Baixa Temperaturas

Segundo o autor Jónsson [29], os metais puros ou com alguma percentagem de impureza podem combinar-se com o hidrogénio (aplicando alguma pressão) para formar hidretos. A equação geral deste processo é:



Por fornecimento de calor os hidretos podem decompor-se com libertação do hidrogénio (o calor este que pode vir, por exemplo, da dissipação da energia de pilhas de células de combustível que pode ser aproveitado para este efeito).

É um sistema seguro de armazenamento, pois o  $H_2$  é armazenado a uma pressão insignificante e assim mesmo que ocorra uma fuga esta não acontece de forma rápida e perigosa, como quando  $H_2$  é armazenado a pressões elevadas. Além disso, aquando de uma fuga, a temperatura do recipiente cai devido à expansão do hidrogénio, travando a própria fuga.

Trata-se de um tipo de armazenamento é eficiente, sendo necessário a utilização de um metal com boa capacidade de absorção a temperaturas apropriadas [29].

Ao incidirem na superfície dos hidretos, as moléculas de  $H_2$  separam-se em dois átomos de hidrogénio, H, que são tão pequenos que podem penetrar na estrutura cristalina da liga ocupando o espaço entre os átomos metálicos.

Este processo é algo dispendioso pois, depois do armazenamento do hidrogénio em alguns metais (ou hidretos), é necessário consumir energia para contrariar o arrefecimento resultante da libertação do hidrogénio de forma a evitar a diminuição do ritmo de libertação [29].

Uma das desvantagens deste método é o valor da energia armazenada por unidade de massa (energia específica) que por ser relativamente baixo um tanque de hidreto metálico, pode ser até 30 vezes mais pesado e 10 vezes maior que um tanque de gasolina com a mesma quantidade de energia. Além disso, existe também o problema das variações de temperatura entre o



aquecimento durante o enchimento e o arrefecimento durante a libertação que podem degradar e reduzir o tempo de vida dos hidretos [29].

O hidrogénio deverá possuir um grau de pureza muito elevado para que as eventuais impurezas não reajam com o material do recipiente e o danifiquem, este é o caso quando as impurezas são constituídas por resíduos de monóxido de carbono, oxigénio e água.

Esta forma de armazenamento, a baixa pressão, é indicada para aplicações portáteis que utilizem pilhas de células de combustível, simplificando os sistemas de fornecimento de combustível [29].

### 1.3.6 Armazenamento em Hidretos Alcalinos

Este método de armazenamento é um caso especial do armazenamento em hidretos metálicos, possuindo algumas vantagens em relação a este [27]

Neste método utiliza-se sódio, potássio ou de componentes de lítio que ao reagir com a água libertam hidrogénio, sem a adição externa de calor [27].

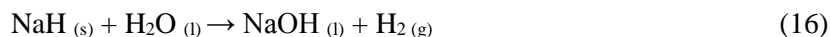
Hoje em dia o processo comercialmente mais desenvolvido é o que usa hidróxido de sódio, abundantemente desperdiçado em indústrias como a do papel, plástico, tecidos, etc...

Neste processo ocorre a conversão do hidróxido de sódio (NaOH) em hidreto de sódio (NaH) pela separação do oxigénio que ocorre por ação da adição de calor segundo a seguinte reação [27]:



Desta forma o hidreto de sódio é petrificado podendo ser facilmente armazenado ou transportado.

Para produção de hidrogénio, as pedras são cortadas consoante a necessidade energética e mergulhadas em água, produzindo-se  $\text{H}_2$  segundo a seguinte reação [27]:



Esta reação ocorre de forma rápida e liberta hidrogénio sob pressão, libertando também hidróxido de sódio que pode ser reciclado e reutilizado para novo processo [27].

Este tipo de armazenamento tem vantagens semelhantes às dos outros hidretos metálicos, nomeadamente ~~na~~ pelo facto de não necessitar de altas pressões ou de baixíssimas temperaturas muito baixas. Além destas vantagens, há ainda o facto de não necessitar de calor para libertar  $\text{H}_2$ , e de o armazenamento não ser muito dispendioso, pois o NaH pode ser guardado coberto com um plástico e facilmente transportado, como referido anteriormente. Por fim, outra das vantagens, é que o processo de produção de hidrogénio pode ser controlado com relativa facilidade através do controlo das quantidades dos reagentes intervenientes na reação [27]

Ainda assim, neste sistema, existe o facto de a dureza das pedras de NaH obtidas dificultarem o seu corte e tal como sistema com hidretos metálicos, trata-se de uma estrutura de armazenamento pesada. Em suma este método de armazenamento combina a produção e o armazenamento de hidrogénio no mesmo sistema [27].

### 1.3.7 Armazenamento em Nanotubos de Carbono

Em Dezembro de 1996, um grupo de investigadores [27] da Universidade Nordeste de Boston (*Northeastern University of Boston*) afirmou que produziu um sólido cristalino, constituído por tubos de carbono muito pequenos (nanotubos) com capacidade de armazenamento de hidrogénio sob pressão até 300 % da sua própria massa. Segundo afirmaram estes investigadores, com um volume de nanotubos igual ao do de um tanque de gasolina de um automóvel normal, o H<sub>2</sub> armazenado permitiria ao mesmo uma autonomia de cerca de 8000 quilómetros. Outros investigadores [27] tentaram mas não conseguiram atingir estes valores e afirmaram que o material de nanotubos permitiria armazenar apenas 8 % da sua massa em hidrogénio. Estes resultados não deixam de ser bons, mas se forem melhorados poderão permitir, por exemplo, trocar-se um recipiente de nanotubos de carbono vazio por outro cheio de H<sub>2</sub>, ou então enche-los em estações de serviço [27].

### 1.3.8 Armazenamento sob a forma de Metanol

O metanol tem sido considerado para combustível aceitável para automóveis, pois, tem na sua constituição um alto teor de hidrogénio [27].

O hidrogénio contido no metanol pode ser extraído por eletrólise, embora haja muita perda de energia que torna este processo pouco eficiente, a não ser que o H<sub>2</sub> seja produzido e utilizado, de imediato, numa célula de combustível de elevada eficiência [27].

O metanol tem a desvantagem de ser um fluido extremamente venenoso e muito corrosivo. Se o metanol fosse transportado e manuseado do mesmo modo que a gasolina e ocorresse uma fuga descontrolada do mesmo poderia causar graves danos para o ambiente devido a sua toxicidade [27].

### 1.3.9 Armazenamento sob a forma de Gasolina e Outros Hidrocarbonetos

A gasolina e a nafta, por possuírem hidrogénio na sua constituição, podem também ser consideradas formas de armazenamento deste.

As grandes petrolíferas, pelo facto de estarem a ficar preocupadas com o futuro estão focadas neste tema. No entanto esta solução, a par com a do uso de metanol, além de ser mais complicada é menos atrativa em relação a soluções baseadas no hidrogénio “puro”. Por exemplo, um dispositivo que convertesse gasolina em hidrogénio precisaria de 30 minutos para o aquecer, antes de poder ser usado e teria a desvantagem de libertar emitir para a atmosfera gases nocivos como o CO e os NO<sub>x</sub> [27].

## 1.4 Eletrocatalise

A eletrocatalise define-se como sendo a aceleração da reação do eléctrodo por uma substância cataliticamente ativa que, geralmente, encontra-se na superfície do eléctrodo. O eletrocatalisador é a substancia responsável pela aceleração da reação do eléctrodo, não sendo consumida nesse processo [41].

A eletrocatalise depende do material do eléctrodo, da solução em que se encontra imerso, da temperatura, da área e morfologia do eletrocatalisador, etc [41].

O eletrocatalisador pode classificar-se como catalisador heterogéneo, pois, uma das etapas da reação eletroquímica ocorre na interface eletrólito/eléctrodo.

As propriedades da superfície do eléctrodo, nomeadamente a sua área superficial e estrutura dos átomos da superfície do material que constitui o mesmo, afetam a velocidade da reação global [42].

Nos processos eletroquímicos estão sempre envolvidas reações de transferência de eletrões, pelo que, um dos parâmetros de avaliação da eficiência dos eletrolisadores é a densidade de corrente, sendo que quanto maior for a mesma, a um determinado potencial, mais eficiente é será o eletrolisador [43] [44].

A eletrocatalise, como catálise que é, tem como objetivo reduzir a energia de ativação da reação, ou seja, reduzir a energia mínima que os reagentes precisam para que inicie a reação química. Quanto maior a energia de ativação mais lenta é a reação porque aumenta a dificuldade para que o processo ocorra. Quanto menor a energia de ativação menor a “barreira” de energia, mais colisões efetivas e portanto uma reação mais rápida [45].

A platina tem sido o principal metal utilizados nos eletrocatalisadores da água, tanto para oxidação anódica como para redução catódica, devido ao fato de aumentar consideravelmente a cinética dessas reações eletródicas, tendo ajudado a promover o avanço tecnológico das células de combustível. No entanto, o alto custo que teriam os catalisadores à base da Pt e o comprometimento das reservas da mesma no caso do seu uso generalizado limitam a sua utilização [46].

Já foram desenvolvidas investigações sobre eletrocatalisadores baseados em eléctrodos porosos de Ni e Zn depositados sobre o aço, obtidos por eletrodeposição de filmes de ligas de

níquel com zinco sobre substratos de Ni, seguido por um processo de lixiviação numa solução alcalina com vista à formação e dissolução de hidróxidos solúveis de Zn resultando em materiais porosos com elevada área superficial. Nestas pesquisas foram obtidos resultados promissores pois os elétrodos porosos também apresentavam uma redução da sobretensão para a descarga de  $H_2$  e um aumento da eficiência deste processo relativamente aos elétrodos convencionais [20] [40].

## 1.5 Eletrolisadores

Na década de 1970, a eletrólise era vista como sendo um dos processos mais ineficientes e caros de produção de hidrogénio. No entanto, atualmente, os eletrolisadores são bem mais eficientes, podendo atingir valores até 90 %.

Os dois tipos principais de eletrolisadores para a produção de  $H_2$  são os alcalinos e os baseados em membranas de permuta de prótons, PEM (*Proton Exchange Membrane*):

- Os eletrolisadores alcalinos utilizam uma solução aquosa de KOH como eletrólito. São adequados para aplicações estacionárias e estão disponíveis para baixas pressões de funcionamento
- Os eletrolisadores com PEM utilizam uma membrana polimérica ácida como eletrólito. Estão disponíveis para funcionamento desde pressões reduzidas até pressões de altas centenas de bar e são adequados tanto para aplicações móveis como estacionárias [35].

O maior problema associado à implementação desta tecnologia prende-se com questões logísticas no que diz respeito à distribuição do combustível hidrogénio por vários locais dispersos. A quantidade de postos de distribuição de hidrogénio teria de ser à escala dos postos de gasolina, sendo que, estes não poderiam ser facilmente convertidos pois o hidrogénio é armazenado e manuseado de forma diferente dos combustíveis fósseis líquidos, exigindo por isso outras tecnologias complementares [36].

A necessidade de construção de novas infraestruturas, tanto ao nível da produção de hidrogénio como do da distribuição do mesmo, como também dos próprios equipamentos que utilizem hidrogénio como combustível, criou um problema sobre o qual destes falados anteriormente dever produzido primeiro. Os equipamentos que utilizam hidrogénio como combustível não serão amplamente fabricados a não ser que haja consumidores para os mesmos; os consumidores não comprarão estes produtos a não ser que haja hidrogénio disponível em quantidades suficientes e a preço acessível; os fornecedores de  $H_2$  não construirão postos de abastecimento se não houver quem consuma o combustível e, por sua vez, os produtores não produzirão hidrogénio se não houver quem o distribua e quem o consuma.

Uma estratégia para quebrar este ciclo vicioso seria concentrar esta mudança inicialmente nos veículos de frota como são o caso de transportes públicos [36].

## 1.6 Células de Combustível

Uma célula de combustível pode definir-se como sendo um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica (e calor), de forma contínua, desde que lhe seja fornecido o combustível (hidrogénio ou um composto que inclua o H na sua constituição) e o oxidante (oxigénio) [26].

O hidrogénio utilizado como combustível no processo pode ser obtido de várias formas como referido anteriormente.

Em relação ao oxigénio, este provém do ar ou então da eletrólise da água.

Uma célula de combustível é constituída por dois elétrodos e por um eletrólito que atua como meio de transporte de iões ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) de um elétrodo para o outro (ver fig.:5).

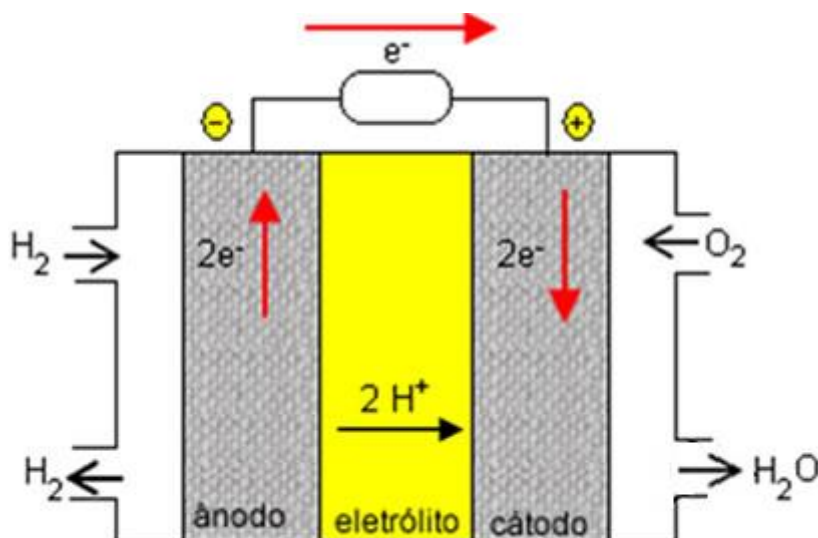


Figura 5: Esquema da Célula de Combustível

<b>Tabela:1 Tipos de Células de Combustível [37]</b>					
Tipo	Eletrólito (Espécie Transportada)	Faixa de Temperatura (c°)	Rendimento Elétrico (%PCI)	Potência típica	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH <sup>-</sup> )	60-90	55 - 60	< 7kW	- Aviões Espaciais;  - Aplicações Militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	80-90	35 – 45	5 – 250 kW	Veículos motorizados;  - Aviões Espaciais;
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	160 -200	35 -45	200 kW	- Unidades Estacionárias;  - Cogeração eletricidade/Calor;
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	650 - 700	45 - 55	2-3 MW	- Unidades Estacionárias;  - Cogeração eletricidade/Calor;
Cerâmicas (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 – 900	45 -55	Tubular: 100-5000 kW  Planar:50-100 kW	- Unidades Estacionárias;  - Cogeração eletricidade/Calor;

## 1.7 Ureia

Apesar de ser uma molécula pequena, a ureia, de fórmula  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ , tem sido uma molécula bastante pesquisada, devido à sua aplicabilidade em vários campos da ciência, desde a biologia e a farmácia até à química de materiais [21].

Sendo uma base fraca forma facilmente sais com ácidos, apresenta ainda facilidade em formar complexos com vários metais – devido aos seus três sítios de coordenação (no átomo de oxigénio e nos dois de azotos) [22].

Tem-se desenvolvido novos estudos em relação a conversão da urina e ureia pura diretamente em hidrogénio por via da oxidação eletroquímica através de catalisadores de níquel [24].

A eletrooxidação da ureia permite não só a produção de hidrogénio como também promove o tratamento das águas residuais [24].

A urina, humana e animal, é um dos resíduos mais abundantes no nosso planeta, tendo na sua composição teor significativo em ureia. Apesar de o processo da eletrólise da ureia trazer inúmeras vantagens aos níveis energéticos e ambiental, não existe, atualmente, uma tecnologia que converta diretamente a ureia em hidrogénio [24].

Geralmente, as urinas de animais e de esgotos de saneamento público são encaminhados para rios, fossas ou para as ETAR's municipais em que a são tratadas de forma a reduzir a sua concentração de azoto, mas este é um processo ainda com custos significativos. Convertendo e valorizando a ureia em produtos vendáveis, antes que ela se degrade por meios naturais em amónia, que produz emissões gasosas e contribui para a formação dos sulfatos e nitratos de amónia na atmosfera, pode contribuir para a redução dos problemas de saúde causados por este tipo de poluição. [15]

### 1.7.1 Eletrólise da Ureia

Como já referido, a conversão da ureia em hidrogénio tem inúmeras vantagens e, segundo vários autores, Boggs Bryan K, King Rebecca L e Botte Gerardine G, o Ni utilizado em elétrodo pode atuar como promotor catalítico devido à sua elevada densidade energética, ótima durabilidade e elevada energia específica proporcionam-lhe grande viabilidade para este género de aplicações.

Segundo os mesmos autores [24], a urina humana tem 0,33 M de ureia na sua constituição e o processo de eletrólise da ureia desenrola-se segundo as seguintes equações:



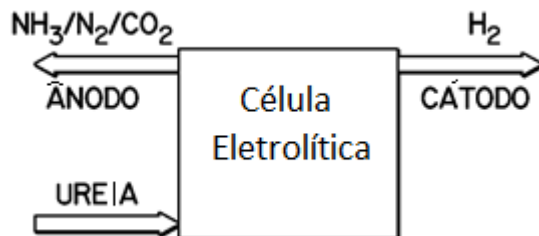
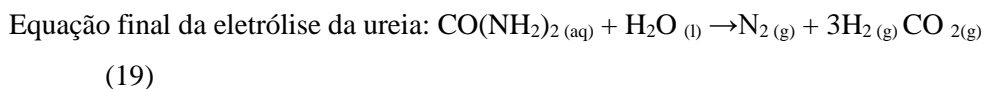
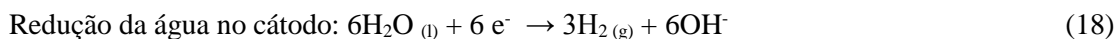


Figura 5: Célula Eletrolítica Alcalina. [26]

Substituindo na equação 11 o valor da tensão reversível entre os elétrodos na eletrólise da água e ainda o número de eletrões envolvidos na reação pode-se determinar o mesmo potencial mas para a eletrólise da ureia:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n.F} = \frac{236954,2}{6 \times 96485,31} = 0,41 \text{ V [14]} \quad (20)$$

### 1.7.2 Vantagens Relativamente a Utilização da Ureia

No que respeita a utilização da ureia para produção de hidrogénio, esta apresenta várias vantagens face à utilização de água, nomeadamente:

- Para cada molécula de ureia produzem-se 3 moléculas de hidrogénio, enquanto por cada molécula de água apenas se produzem 2 moléculas de hidrogénio;
- A tensão necessária para eletrólise da ureia é de 0,41 V, ou seja, bastante menor que a necessária para eletrólise da água que é de 1,23 V, logo é um processo menos dispendioso em termos energéticos;



- A eletrólise da ureia também ~~nos~~ apresenta vantagens em relação ao meio ambiente, pois evita que esta se degrade por meios naturais originando amoníaco que contribui para a formação de sulfatos e nitratos de amónio na atmosfera e que, por sua vez, podem originar problemas de saúde. Além disso, as urinas de animais e de esgotos de saneamento público, que constituem cargas ambientais significativas, são encaminhados para rios, fossas ou ETAR municipais onde sofrem tratamentos que visam reduzir a quantidade de azoto, processo que envolve custos [15].

## *Capitulo II - Metodologia*

## 2. Metodologia

### 2.1 Preparação da Superfície dos Eléttodos

Para construção dos eléctrodos, os substratos utilizados foram superfícies circulares obtidas de secções cilíndricas de varões de aço carbono com 1 cm de diâmetro de base e a altura de 1 cm. Estas secções cilíndricas foram acopladas a um cabo condutor de cobre por meio de aparafusamento. A zona de ligação e todas as restantes superfícies do cilindro foram isoladas com auxílio de mangas termorretráteis, que possuem no seu interior cola, retraindo e soldando á secção cilíndrica, pela ação de calor à exceção da base circular oposta à da ligação, de maneira que só esta entrasse em contacto com a solução de eletrodeposição, na fase de modificação da superfícies, e posteriormente com o eletrólito, na fase de ensaio dos eléctrodos modificados. Antes da modificação, as superfícies livres dos cilindros foram tratadas sucessivamente com lixas de várias granulometrias, nomeadamente, p500, p800, p1000 e p1200.



*Figura 6: Aspectos dos eléctrodos montados*

## 2.2 Modificação da Superfície dos Eléttodos

De uma forma geral, o material mais usado como cátodo na RDH (reação de desprendimento de hidrogénio), é o níquel fosco eletro-depositado sobre um substrato de aço, conhecido também pela designação de “Níquel de Watt” [16 – 19]. A eficiência de produção destes eléctodos pode ser aumentada aumentando a área superficial de contacto com o eletrólito [20].

Foram produzidos 3 eléctodos por eletrodeposição simultânea de Ni e Zn através de controlo galvanostático, numa célula eletroquímica constituída por três eléctodos: o eléctodo de trabalho (substrato de aço carbono com 0,8 cm de diâmetro), o eléctodo de referência de Ag/AgCl com solução saturada de KCl e o contra eléctodo constituído por uma rede de aço inoxidável com área geométrica de 50 cm<sup>2</sup>.

A solução utilizada para deposição do filme de misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn tinha a seguinte composição: NiSO<sub>4</sub> (245 g/L), NiCl<sub>2</sub> (46 g/L), ZnSO<sub>4</sub> (5 g/L) e H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> (29 g/L). Para se obter o mesmo número de eléctodos com filme de Ni foi preparada uma solução semelhante em tudo, à exceção do ZnSO<sub>4</sub>.

Depois do tratamento mecânico, as superfícies dos substratos foram submetidas a decapagem por imersão sucessivas e por um minuto em soluções aquosas de NaOH (0,1 M) e HCl (0,1 M) depois do que foram enxaguadas com bastante água destilada. Seguidamente, foram efetuadas as eletrodeposições, de óxidos e hidróxidos de níquel, por um lado, e de misturas de óxidos e hidróxidos de níquel e zinco, por outro, por controlo galvanostático a uma corrente de 30 mA/cm<sup>2</sup>, por uma hora a temperatura ambiente.

Por último os eléctodos foram submetidos a 3 tipos de tratamento diferentes:

- 1) um eléctodo de cada tipo (modificados apenas por óxidos e hidróxidos de Ni ou por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn) foi sujeito tratamento químico por imersão (após lavagem com bastante água destilada) numa solução aquosa de NaOH (30% (m/v)) durante 24 horas;

- 2) um eléctodo de cada tipo foi sujeito a tratamento térmico após lavagem com água bastante destilada, a temperatura de 400 °C numa mufla *Furnaces Stuart 1200C Range* da empresa *Stuart Scientific* durante uma hora, depois do que se deixou arrefecer até a temperatura ambiente;

- 3) Um eléctodo de cada tipo mencionado foi sujeito adicionalmente a um tratamento químico que consistiu na imersão do mesmo numa solução de NaOH a 30 % (m/V) por 24 horas, seguido de lavagem abundante com água destilada e secagem ao ar e posteriormente a um tratamento térmico adicional aos mesmos 400 °C e foi utilizado após lavagem com água destilada.

Em resumo, foram preparados 6 elétrodos em aço carbono modificado essencialmente de dois tipos: 3 elétrodos modificados por eletrodeposição de óxidos/hidróxidos de Ni e 3 por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn, sendo que, para cada um destes tipos de elétrodos, um foi submetido a tratamento químico, outro submetido a tratamento térmico e o ~~outro~~ último a ambos os tipos de tratamentos (primeiro tratamento químico e depois térmico).

Por fim, recorreu-se ao espectrofotômetro de fluorescência *Nilton XRF XL3*, da empresa norte americana *Thermo Scientific*, para análise quantitativa da composição química da superfície dos elétrodos. Por outro lado, a presença do oxi-hidróxido de níquel (NiOOH), que parece ser importante para as propriedades electrocatalíticas dos filmes de óxidos de Ni [56], foi confirmada por voltametria cíclica, recorrendo ao potenciostato *Gamry Reference 600*, no intervalo de potenciais entre -1,5 e 0,5 V/Ag/AgCl a temperatura ambiente e a uma velocidade de varrimento de 50mv/s em meio alcalino contendo ureia em concentrações semelhantes às verificadas na urina através uma solução aquosa contendo KOH a 5 M e ureia a 0,33 M.

## 2.3 Esquema do Procedimento Experimental

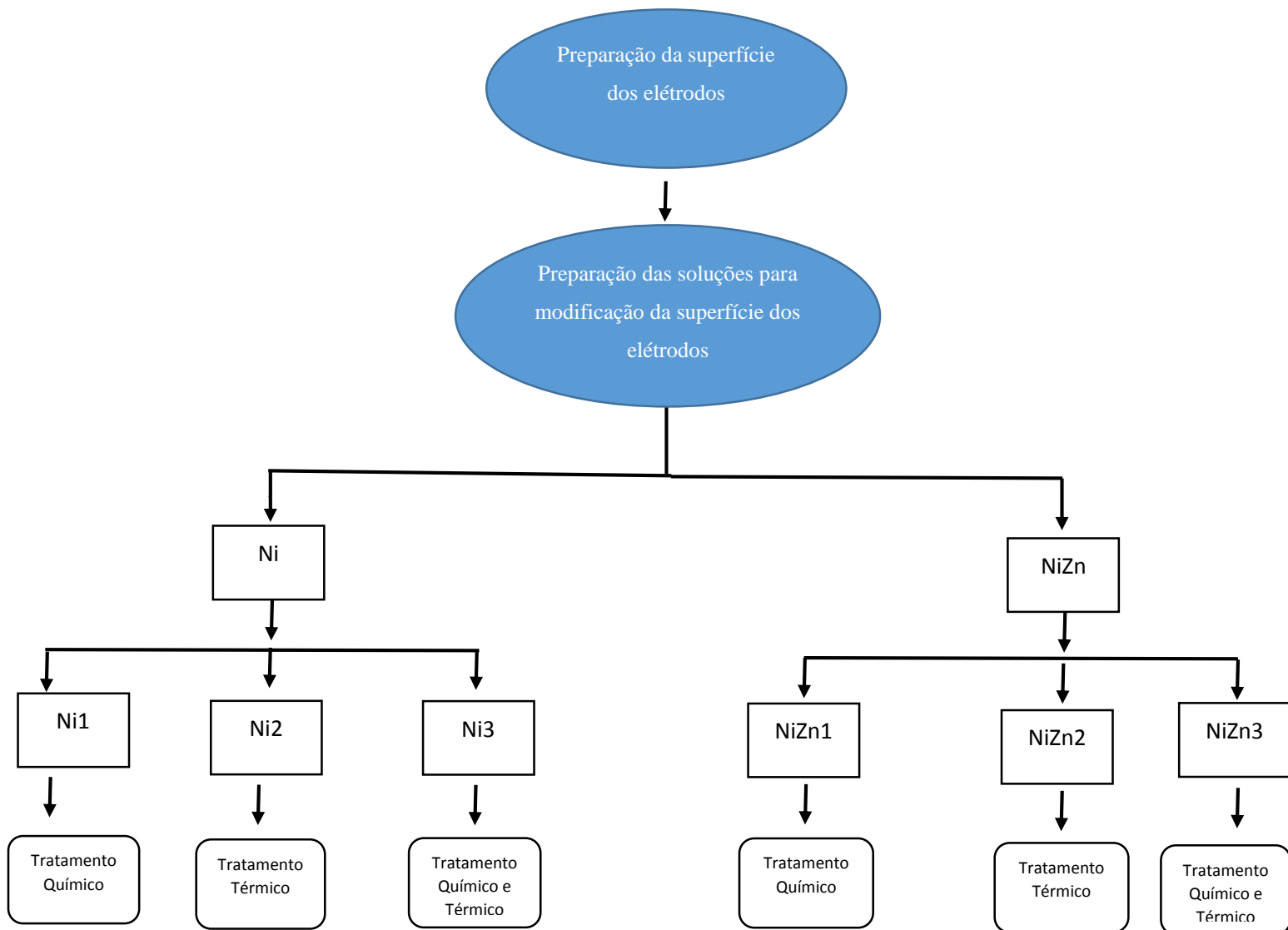


Figura 7: Esquema do Procedimento Experimental

### *Capítulo III – Análise e Discussão de Resultados*

### **3. Análise e Discussão de Resultados**

#### **3.1 Análise Elementar dos Elétrodos**

Para realização da análise elementar utilizou-se o espectrofotômetro de fluorescência de raios X (XRF) *Nilton XRF XL3t* da *Thermo Scientific* como já referido anteriormente. A espectroscopia de XRF é uma técnica multielementar não destrutiva utilizada para obter informações quantitativas da composição elementar das amostras e baseia-se na produção e detecção de raios X característicos emitidos, pelos elementos que constituem amostra aquando da irradiação [31].

A tabela 2 apresenta os resultados da análise elementar da superfície dos elétrodos modificados por eletrodeposição de óxidos e hidróxidos de Ni e de Ni e Zn, segundo a metodologia descrita acima.



<b>Tabela 2: Concentrações dos principais elementos à superfície dos elétrodos (ppm)</b>					
<b>Substrato (aço carbono)</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Outros</b>
<b>Substrato</b>	1177,33	64,06	979238	2021,65	17498.96
<b>Modificado por NiZn com tratamento químico</b>	25649,52	201,65	956256.13	3150,07	14742.63
<b>Modificado por NiZn com tratamento térmico</b>	185255,3	2389,42	712213	13000,35	87141.93
<b>Modificado por NiZn com tratamento químico e térmico</b>	175014,52	1147,9	550182,25	242007,14	31648.19
<b>Modificado por Ni com tratamento químico</b>	20232,95	240,92	969179,63	2968,01	7378.49
<b>Modificado por Ni com tratamento térmico</b>	22275,04	176,87	955066,38	9975,51	12506.2
<b>Modificado por Ni com tratamento químico e térmico</b>	16108,18	188,74	970626,5	2928,01	10148.57

Para análise qualitativa dos elétrodos utilizou-se a técnica de voltametria cíclica e de descarga de hidrogénio posteriormente recorreu-se novamente ao potencióstato *Gamry Reference 600*.

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para análise qualitativa dos processos eletroquímicos. Fornece informações sobre a termodinâmica dos processos redox, sobre a cinética de reações heterogêneas de transferência de eletrões e sobre reações acopladas a processos adsorptivos [33].

## 3.2 Análise Qualitativa dos Elétrodos

### 3.2.1 Análise da Cinética do Processo e Confirmação do Efeito Catalítico do Ni

A voltametria cíclica foi realizada em duas soluções alcalinas, contendo ambas KOH a 5 M mas uma delas continha, adicionalmente, ureia a 0,33 M. O objetivo dos ensaios de voltametria cíclica era o de verificar a cinética do processo, bem como o de confirmar se os elétrodos preparados contêm os óxidos e hidróxidos de Ni têm na sua constituição o efeito catalítico do Ni, reponsáveis pelos efeitos catalíticos esperados em meio básico, e se esses mesmos efeitos se mantêm quando o meio contém ureia.

O potencial foi varrido a uma velocidade de 50 mV/s do potencial 0 V/Ag/AgCl, onde não ocorre qualquer processo redox, inicialmente para valores negativo até -1,49 V/Ag/AgCl e, depois, para valores positivos até 0,6 V/Ag/AgCl [34].

Os voltamogramas obtidos, a temperatura ambiente, são apresentados na figura 8 e 9, abaixo.

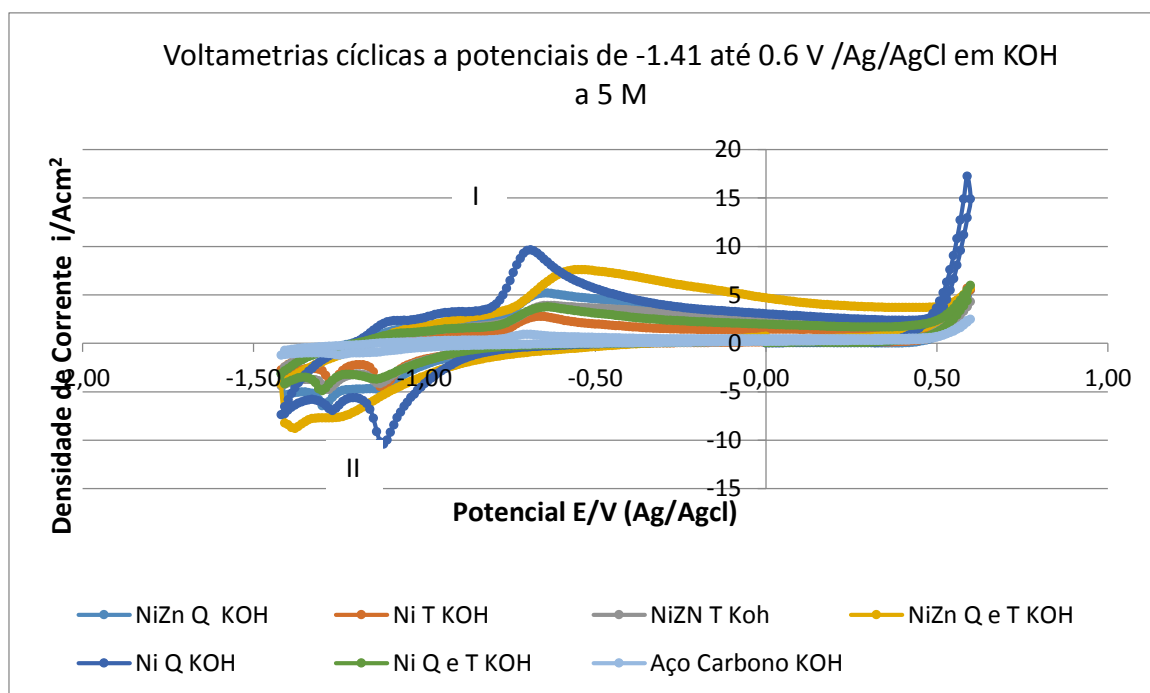


Figura 8: Voltametrias cíclicas a potenciais de -1.41 ate 0.6 V /Ag/AgCl em KOH a 5 M

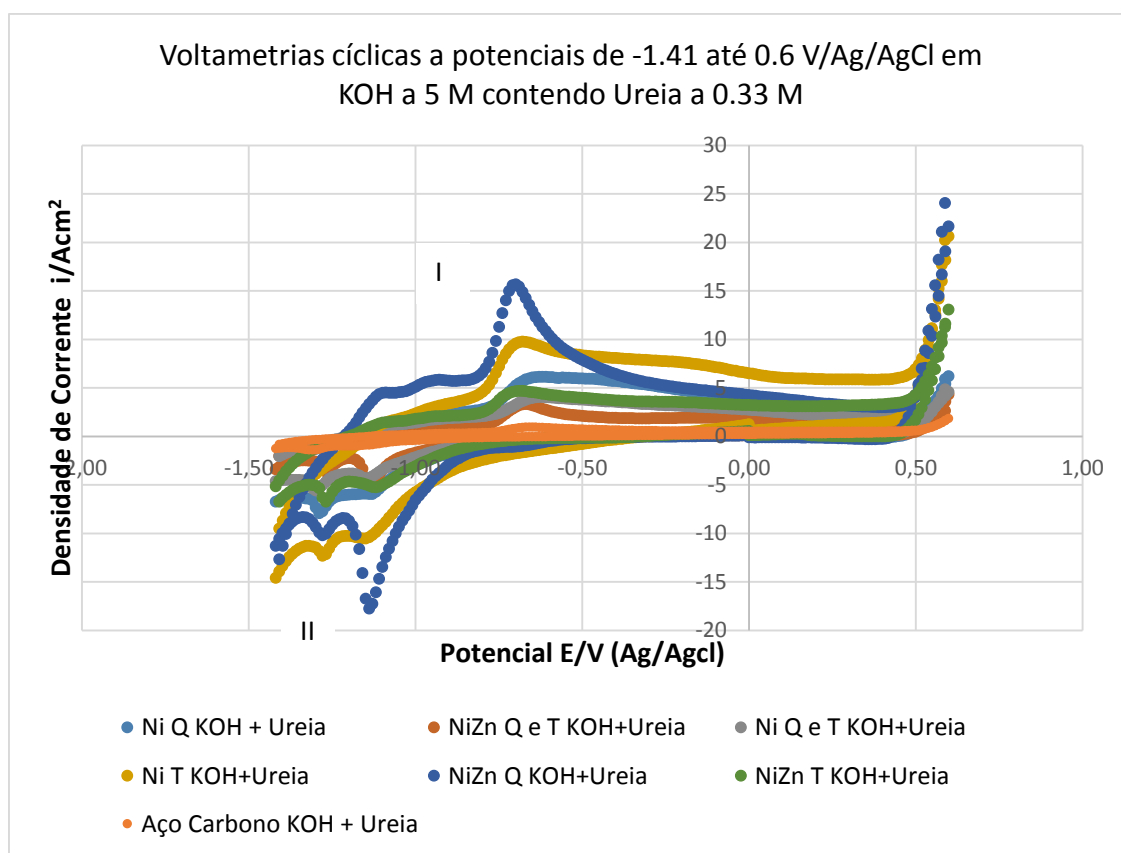


Figura 9: Voltametrias cíclicas a potenciais de -1.41 até 0.6 V/Ag/AgCl em KOH 5 M contendo Ureia a 0.33 M

Analisando os voltamogramas da figura 9 podemos verificar que para todos os elétrodo em que foi depositado Ni se verifica a existência de dois picos, tanto para o ramo catódico, a potenciais aproximadamente de -1,14 e -1,27 V/Ag/AgCl, como para o ramo anódico, a potenciais aproximadamente de -0,69 e -0,14 V/Ag/AgCl, embora para o ramo anódico não seja tão evidente nos voltamogramas de todos os elétrodo, à exceção do elétrodo de aço carbono em que apenas se constata a existência de apenas um pico anódico, aproximadamente a - 1,30 V/Ag/AgCl e outro catódico, aproximadamente a -0,61 V/Ag/AgCl. Segundo os autores Lyons e Brandon [56], o pico que ocorre na região I, dos voltamogramas acima, pode ser atribuído à oxidação de  $\text{Ni(OH)}_2$  a  $\text{NiOOH}$ , sendo que a contrapartida catódica deste processo pode ser atribuída à região II, ou seja, à redução do  $\text{NiOOH}$  para  $\text{Ni(OH)}_2$ .

### 3.2.2 Comparação da Evolução da Intensidade de Corrente nos Vários Elétrodo

Para comparação dos elétrodo recorreu-se novamente à técnica de voltametria cíclica, tendo-se aplicados potenciais entre -2 V e 1,05 V/Ag/AgCl, fazendo-se variar o potencial a uma velocidade 50 mV/s, o que permitiu fazer a comparação do comportamento dos vários tipos de elétrodo preparados e o substrato, por um lado, entre os comportamentos dos vários tipos de elétrodo submetidos ao mesmo tratamento pós deposição, entre os comportamentos dos vários tipos de elétrodo no mesmo meio eletrolítico e sujeito ao mesmo tratamento pós deposição, quando imersos nos dois tipos de solução eletrolítica.

A partir dos voltamogramas, e para análise da cinética dos sistemas elétrodo/eletrolito, foram feitas traçadas as correspondentes curva de polarização logaritmo da densidade de corrente X sobrepotencial) por forma a determinar os coeficientes de Tafel, b, e as densidades de corrente de excâmbio,  $i_0$ , para o processo de desprendimento de hidrogénio [47].

Segundo os autores Tilak, Ramamurthy e Conway [48], a estratégia para obter materiais eletródicos para a descarga de hidrogénio em meio muito alcalino de elevada *performance* envolve:

- Seleção de materiais com maior  $i_0$  e menor declive de Tafel;
- Aumento da área superficial do elétrodo;

De acordo com estes autores, e de forma a encontrar um único parâmetro que permitisse ordenar os elétrodo preparados em função da sua formação em relação à reação de desprendimento de  $\text{H}_2$ , usou-se razão entre a densidade da corrente de excâmbio,  $i_0$ , e o coeficiente

de Tafel, b. Assim, quanto maior for o valor dessa razão melhor será o comportamento do eletrodo perante a descarga de H<sub>2</sub> [48].

### 3.2.2.1 Comparação das Curvas de Polarização e Determinação de $i_0$ e dos Declives de Tafel em KOH a 5 M

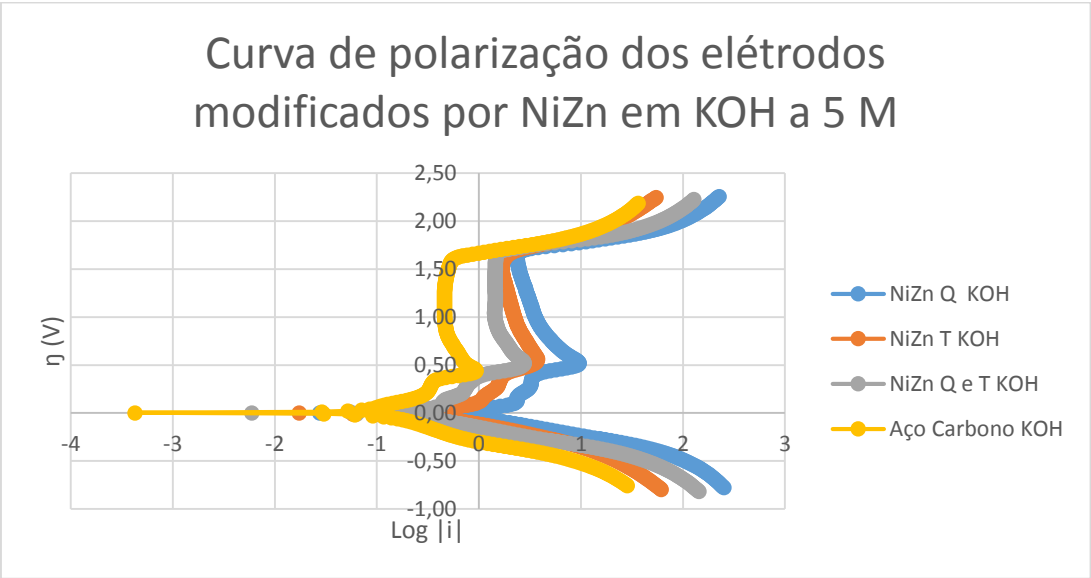


Figura 10: Curva de polarização dos eletrodos modificados por NiZn em KOH a 5 M

Tabela 3: Eletrodos modificados por NiZn em KOH a 5 M (ver anexo I)							
Elétrodo	Temp. (K)	Pressão (KPa)	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Declive Tafel Anódico (b an) (mV/década)	Declive Tafel Catódico (b cat) (mV/década)	Razão Anódica ( $I_0/b$ an)	Razão Catódica ( $I_0/b$ cat)
NiZn Q	<b>291,75</b>	<b>95,458</b>	3,21	1,32	-0,19	2,43	-16,89
NiZn T	<b>291,35</b>	<b>95,592</b>	1,06	0,736	-0,219	1,44	-4,48
NiZn Q e T	<b>291,15</b>	<b>95,858</b>	0,42	0,776	-0,170	0,54	-2,47
Aço carbono	291.42	95,635	0,18	0,441	-0,301	0,41	-0,60

Como se pode constatar a partir da consulta da tabela 3, para o caso dos eletrodos de aço carbono modificado por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn, simbolizados por NiZn na tabela 3, e tendo em conta o as suas razões entre o  $i_0/b$  verifica-se que o eletrodo que apresenta a melhor *performance* para com a reação de desprendimento de hidrogénio em KOH a 5 M é o eletrodo modificado que foi sujeito à tratamento químico, em que, por comparação aos três

elétrodos testados, apresenta menor valor da razão  $i_0/b$  para o ramo catódico, logo, tem maior  $i_0$  e menor declive de Tafel. Fazendo o paralelismo com os autores Lyons e Brandon [56], pode-se também afirmar que como tem o maior valor da razão  $i_0/b$  para o ramo anódico, também este eletrodo terá melhor *performance* caso fosse utilizado para descarga de oxigénio neste meio.

A *performance* deste eletrodo pode ter a ver com o facto de este ter sofrido um aumento da sua área superficial, aquando do tratamento químico. Segundo os autores Rapelli, P. da Silva e Longo [38], o tratamento em solução alcalina promove a remoção parcial do zinco, resultando em filmes de Ni-Zn poroso, logo com maior área superficial, e menor sobrepotencial para a reação de desprendimento de hidrogénio.

Pode-se verificar, por consulta da mesma tabela 3, que o eletrodo modificado por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn e submetido à tratamento térmico, NiZn T, tem a segunda menor relação  $i_0/b$  catódico e a segunda maior relação  $i_0/b$  anódico. Uma possível explicação para este facto é que, mesmo não tendo ocorrido a remoção parcial do zinco da superfície do eletrodo, o efeito da temperatura poderá ter feito com que se formassem cristais na mesma, promovendo o aumento da sua área superficial. Segundo Alda do Fundo [50], o tratamento térmico promove a formação de cristais para valores iguais ou superiores a 400 °C, estimulando a cristalização de revestimentos com formação de Ni metálico e conferindo uma maior estrutura cristalina à camada depositada e consequentemente um aumento da área superficial do mesmo. Apesar do este eletrodo poder também ter sofrido um aumento na sua área superficial, o facto de ter hidróxido zinco presente na sua superfície, tendo este uma temperatura de fusão de 125 °C [51], mesmo aquando da possibilidade de formação de cristais de níquel na superfície do eletrodo, a sua área de contacto com o eletrodo foi menor devido ao hidróxido de zinco que se fundiu naquela região de temperaturas.

A terceira melhor performance em relação aos eletrodos de aço carbono modificados de NiZn para o eletrólito KOH a 5 M pertence aquele que sofre ambos os tratamentos, pois tem a terceira maior razão entre o  $i_0$  e o declive de Tafel catódico e a terceira menor relação entre o  $i_0$  e o declive de Tafel anódico. Uma hipótese para este facto pode estar relacionado com a possibilidade de ter ocorrido a alguma remoção de níquel da superfície do eletrodo juntamente com a fusão do hidróxido de zinco, fazendo com que a sua área de contacto com o eletrodo seja menor devido ao hidróxido de zinco que se fundiu naquela região de temperaturas.

De qualquer forma podemos constatar que todos os eletrodos de aço carbono modificados por NiZn possuem melhor performance que o aço carbono não modificado.

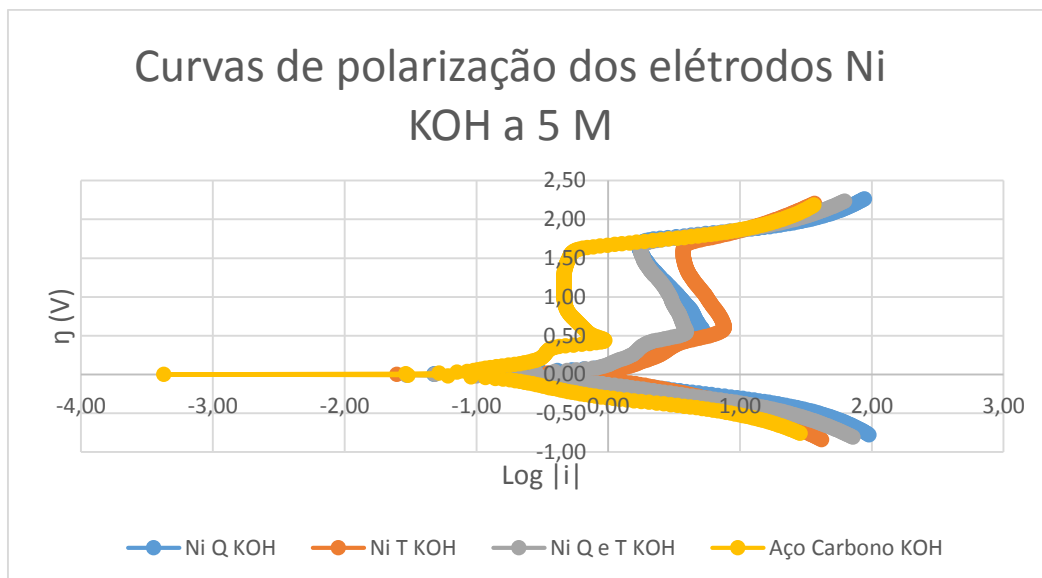


Figura 11: Curvas de polarização dos elétrodos Ni KOH a 5 M

Tabela 4: Elétrodos modificados por Ni em KOH a 5 M (ver anexo I)							
Elétrodo	Temp. (K)	Pressão (kPa)	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Declive Tafel Anódico (b an) (mV/década)	Declive Tafel Catódico (b cat) (mV/década)	Razão Anódica ( $I_0/b$ an)	Razão Catódica ( $I_0/b$ cat)
Ni Q	<b>291,25</b>	<b>96,125</b>	1,62	0,906	-0,185	1,79	-8,76
Ni T	<b>291,05</b>	<b>94,926</b>	1,63	0,643	-0,087	2,53	-18,74
Ni Q e T	<b>291,35</b>	<b>95,325</b>	0,87	0,867	-0,215	1,00	-4,25
Aço carbono	291.42	95,636	0,18	0,441	-0,301	0.41	-0.60

Como se pode constatar a partir da consulta da tabela 4, para o caso dos elétrodos de aço carbono modificado por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni, simbolizados por Ni na tabela 4, e tendo em conta o as suas razões entre o  $i_0/b$  verifica-se que o elétrodo que apresenta a melhor *performance* para com a reação de desprendimento de hidrogénio em KOH a 5 M é o elétrodo modificado que foi sujeito à tratamento térmico, em que, por comparação aos três elétrodos testados, apresenta menor valor da razão  $i_0/b$  para o ramo catódico, logo, tem maior  $i_0$  e menor declive de Tafel. Fazendo o paralelismo com os autores Lyons e Brandon [56], pode-se também afirmar que como tem o maior valor da razão  $i_0/b$  para o ramo anódico, também este elétrodo terá melhor *performance* caso fosse utilizado para descarga de oxigénio neste meio.

A *performance* deste elétrodo pode ter a ver com o facto de que, apesar de não ter ocorrido a remoção parcial do zinco da superfície do elétrodo, o efeito da temperatura fez com que se

formassem cristais na mesma, promovendo o aumento da sua área superficial. Segundo Alda do Fundo [50], o tratamento térmico promove a formação de cristais para valores iguais ou superiores a 400 °C, estimulando a cristalização de revestimentos com formação de Ni metálico e conferindo uma maior estrutura cristalina à camada depositada e consequentemente um aumento da área superficial do mesmo. Apesar de este eléctrodo ter também sofrido um aumento na sua área superficial, o facto de ter óxido de zinco presente na sua superfície, cuja temperatura de fusão é de 125 °C [51], mesmo aquando da formação de cristais de níquel na superfície do eléctrodo, a sua área de contacto com o eléctrodo foi menor devido ao hidróxido de zinco que se fundiu naquela região de temperaturas, baixando assim a *performance* do mesmo, ainda que esta tenha aumentado em relação a do eléctrodo de aço carbono não modificado.

A terceira melhor performance em relação aos eléctrodos de aço carbono modificados de Ni para o eletrólito KOH a 5 M pertence aquele que sofre ambos os tratamentos, pois tem a terceira maior razão entre o  $i_0$  e o declive de Tafel catódico e a terceira menor relação entre o  $i_0$  e o declive de Tafel anódico. Uma hipótese para este facto pode estar relacionado com a possibilidade de ter ocorrido a alguma remoção de níquel da superfície do eléctrodo e a formação de cristais de níquel e de outros constituintes do aço carbono, que em conjunto possa ter reduzido o contacto do níquel com o eletrólito. Além disso e comparativamente ao eléctrodo modificado de Ni com o mesmo tipo de tratamento, como o eléctrodo modificado de Ni não tem zinco na sua constituição existe a possibilidade de os outros constituintes do aço carbono terem formado cristais na superfície do eléctrodo e competir com o níquel pelo eletrólito, ainda que presentes em muito menor concentração, proporcionando ao eléctrodo modificado de Ni com ambos tratamentos uma melhor performance que o modificado de NiZn. De qualquer forma podemos constatar que todos os eléctrodos de aço carbono modificados por Ni possuem melhor performance que o aço carbono não modificado.



### 3.2.2.2 Comparação das Curvas de Polarização e Determinação de $i_0$ e dos Declives de Tafel em KOH a 5 M Contendo Ureia a 0,33 M

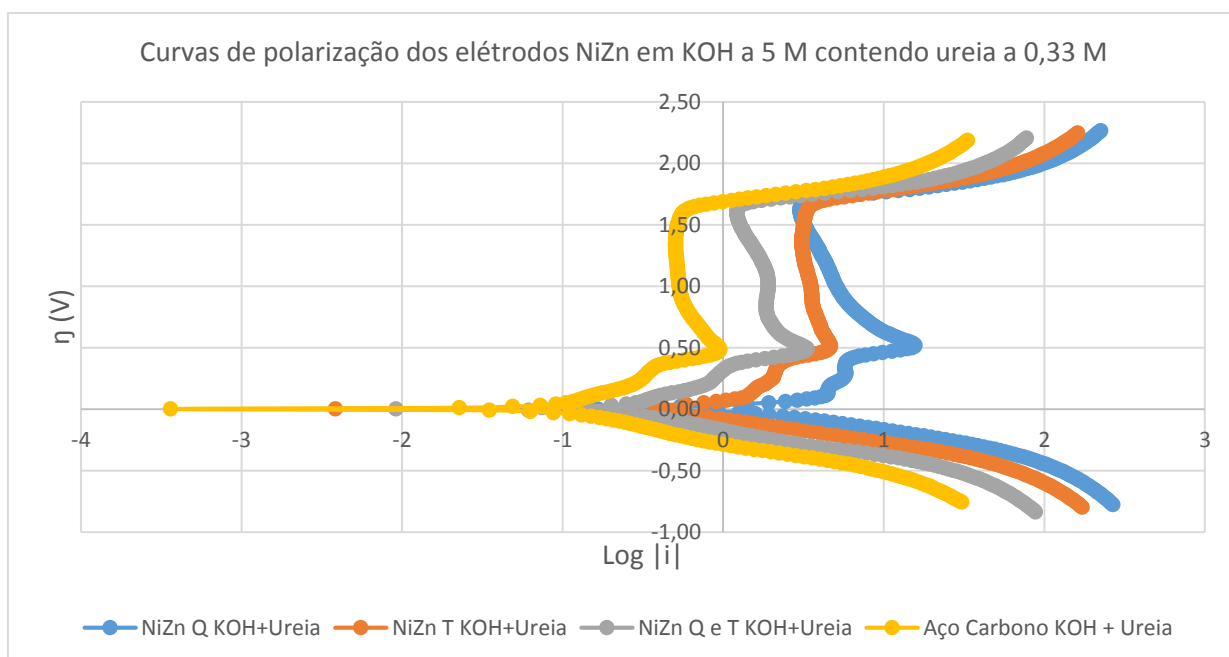


Figura 12: Curvas de polarização dos elétrodos NiZn em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

Elétrodo	Temp. (K)	Pressão (kPa)	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Declive Tafel Anódico (b an) (mV/década)	Declive Tafel Catódico (b cat) (mV/década)	Razão Anódica ( $I_0/b$ an)	Razão Catódica ( $I_0/b$ cat)
NiZn Q	<b>291,75</b>	<b>95,459</b>	3,81	0.680	-0.174	5,60	-21,90
NiZn T	<b>291,35</b>	<b>95,592</b>	2,00	1.190	-0.177	1,68	-11,30
NiZn Q e T	<b>291,15</b>	<b>95,858</b>	0,42	0.439	-0.236	0,96	-1,78
Aço carbono	291.42	95,636	-0,18	0.483	-0.273	-0,37	0,66

Como se pode constatar a partir da consulta da tabela 5, para o caso dos elétrodos de aço carbono modificados por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn, simbolizados por NiZn na tabela 5, e tendo em conta as suas razões entre o  $i_0/b$  verifica-se que o elétrodo que apresenta a melhor *performance* para com a reação de desprendimento de hidrogénio em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M é o elétrodo modificado que foi sujeito à tratamento químico, em que, por comparação aos três elétrodos testados, apresenta menor valor da razão  $i_0/b$  para o ramo

catódico, logo, tem maior  $i_0$  e menor declive de Tafel. Fazendo o paralelismo com os autores Lyons e Brandon [56], pode-se também afirmar que como tem o maior valor da razão  $i_0/b$  para o ramo anódico, também este eletrodo terá melhor *performance* caso fosse utilizado para descarga de oxigénio neste meio.

A *performance* deste eletrodo pode ter a ver com o facto de este ter sofrido um aumento da sua área superficial, aquando do tratamento químico. Segundo os autores Rapelli, P. da Silva e Longo [38], o tratamento em solução alcalina promove a remoção parcial do zinco, resultando em filmes de Ni-Zn poroso, logo com maior área superficial, e menor sobrepotencial para a reação de desprendimento de hidrogénio.

Pode-se verificar, por consulta da mesma tabela 5, que o eletrodo modificado por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni e Zn e submetido à tratamento térmico, NiZn T, tem a segunda menor relação  $i_0/b$  catódico e a segunda maior relação  $i_0/b$  anódico. Uma possível explicação para este facto é que, mesmo não tendo ocorrido a remoção parcial do zinco da superfície do eletrodo, o efeito da temperatura poderá ter feito com que se formassem cristais na mesma, promovendo o aumento da sua área superficial. Segundo Alda do Fundo [50], o tratamento térmico promove a formação de cristais para valores iguais ou superiores a 400 °C, estimulando a cristalização de revestimentos com formação de Ni metálico e conferindo uma maior estrutura cristalina à camada depositada e consequentemente um aumento da área superficial do mesmo. Apesar do este eletrodo poder também ter sofrido um aumento na sua área superficial, o facto de ter hidróxido zinco presente na sua superfície, tendo este uma temperatura de fusão de 125 °C [51], mesmo aquando da possibilidade de formação de cristais de níquel na superfície do eletrodo, a sua área de contacto com o eletrodo foi menor devido ao hidróxido de zinco que se fundiu naquela região de temperaturas.

A terceira melhor *performance* em relação aos eletrodos de aço carbono modificados de NiZn para o eletrólito KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M pertence aquele que sofre ambos os tratamentos, pois tem a terceira maior razão entre o  $i_0$  e o declive de Tafel catódico e a terceira menor relação entre o  $i_0$  e o declive de Tafel anódico. Uma hipótese para este facto pode estar relacionado com a possibilidade de ter ocorrido a alguma remoção de níquel da superfície do eletrodo juntamente com a fusão do hidróxido de zinco, fazendo com que a sua área de contacto com o eletrodo seja menor devido ao hidróxido de zinco que se fundiu naquela região de temperaturas.

De qualquer forma podemos constatar que todos os eletrodos de aço carbono modificados por NiZn possuem melhor *performance* que o aço carbono não modificado.

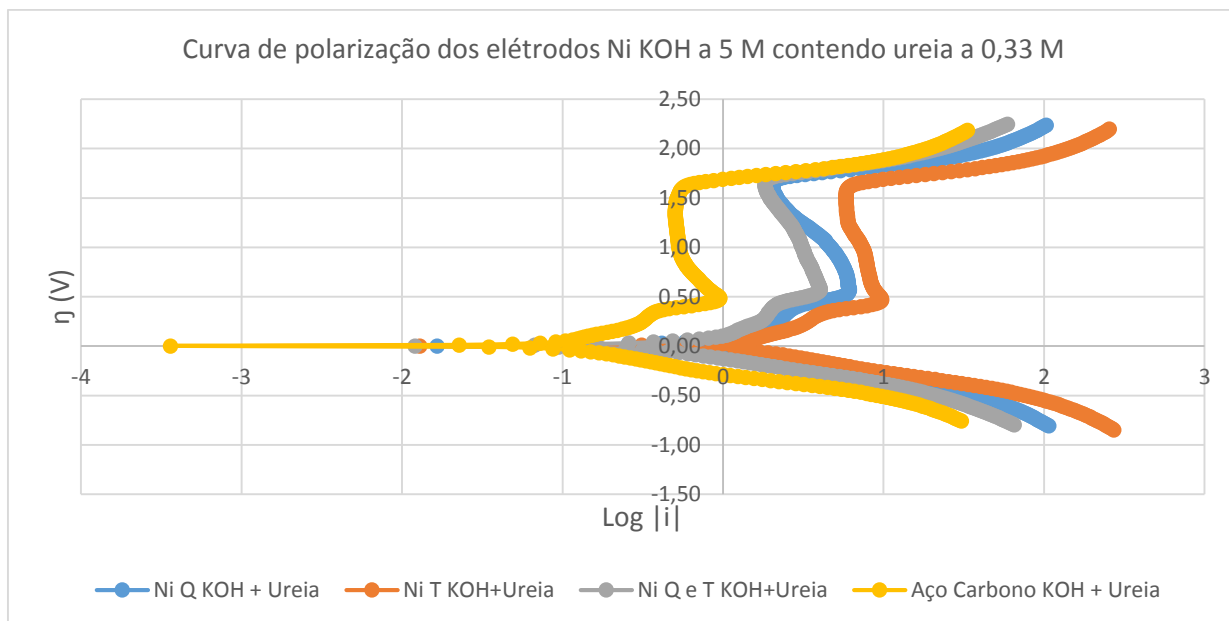


Figura 13: Curva de polarização dos elétrodo Ni KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

Tabela 6: Elétrodo modificado por Ni em KOH a 5 M contendo Ureia a 0,33 M ( ver anexo I)							
Elétrodo	Temp. (K)	Pressão (KPa)	$i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Declive Tafel Anódico (b an) (mV/década)	Declive Tafel Catódico (b cat) (mV/década)	Razão Anódica ( $I_0/b$ an)	Razão Catódica ( $I_0/b$ cat)
Ni Q	<b>291,25</b>	<b>96,125</b>	1,59	0.731	-0.238	2,18	-6,68
Ni T	<b>291,05</b>	<b>94,926</b>	1,05	0.497	-0.263	2,11	-3,99
Ni Q e T	<b>291,35</b>	<b>95,325</b>	1,29	0.880	-0.223	1.47	-5,78
Aço carbono	291.42	95,636	0,18	0.483	-0.273	0,37	-0,66

Como se pode constatar a partir da consulta da tabela 6, para o caso dos elétrodo de aço carbono modificado por misturas de óxidos e hidróxidos de Ni, simbolizados por Ni na tabela 6, e tendo em conta o as suas razões entre o  $i_0/b$  verifica-se que o elétrodo que apresenta a melhor *performance* para com a reação de desprendimento de hidrogénio em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M é o elétrodo modificado que foi sujeito à tratamento químico, em que, por comparação aos três elétrodo testados, apresenta menor valor da razão  $i_0/b$  para o ramo catódico, logo, tem maior  $i_0$  e menor declive de Tafel. Fazendo o paralelismo com os autores Lyons e Brandon [56], pode-se também afirmar que como tem o maior valor da razão  $i_0/b$  para o ramo anódico, também este elétrodo terá melhor *performance* caso fosse utilizado para descarga de oxigénio neste meio.

A *performance* deste eléctrodo neste eletrólito é, ao contrário do que se esperaria, por comparação à eletrolise dos eléctrodo modificados por óxidos e hidróxidos de Ni em KOH a 5 M melhor que a do eléctrodo modificado de níquel com tratamento químico.

Uma hipótese para este facto pode ter a ver com o facto de como estes atuam seletivamente com as moléculas de ureia, que como tem mais moléculas de hidrogénio na sua constituição, pode fazer com que uma maior concentração de níquel contribua para uma grande quantidade de bolhas de hidrogénio formadas na superfície do eléctrodo. Segundo Júnior [57] o efeito dessas bolhas pode ser classificado como a redução da área da superfície de contacto do eléctrodo e consequentemente a *performance* deste aquando da eletrólise da ureia.

No caso deste eletrólito os eléctrodos modificados de Ni com tratamento químico e com ambos os tratamentos proporcionam uma melhor *performance* ao sistema, pois como não existe a formação de tanta quantidade de bolhas na superfície do eléctrodo, esta terá uma maior área de contacto com o eletrólito favorecendo a eletrólise das moléculas de ureia. Ainda assim o eléctrodo modificado de Ni com tratamento químico tem melhor *performance* em relação ao que sofreu ambos tratamentos, sendo que mais uma vez existe a hipótese de ter ocorrido a formação de cristais com outros constituintes do aço carbono após ter ocorrido alguma remoção de níquel no tratamento químico. De qualquer forma podemos constatar que todos os eléctrodos de aço carbono modificados por Ni possuem melhor *performance* que o aço carbono não modificado.

### 3.2.2.3 Comparação da Performance dos Eléktrodos Segundos os Eletrólitos Contendo KOH a 5 M com e sem a Presença de Ureia a 0,33 M

Em relação a ambos eletrólitos verificamos que, segundo as tabelas 3, 4, 5 e 6, que a melhor *performance* foi obtida pelo eléctrodo modificado por NiZn sujeito a tratamento químico, tendo esta sido melhor em meio contendo ureia, pelo que o aumento da área superficial pela remoção parcial do Zn juntamente com a presença de ureia foram benéficas.

Em relação ao eléctrodos modificados por Ni sem a presença de Zn, verificamos que não houve um único eléctrodo que se destaca-se em ambos eletrólitos, pelo que o que foi submetido a tratamento químico obteve melhor *performance* em meio contendo apenas KOH a 5 M e o que foi submetido a tratamento térmico foi o que obteve melhor *performance* em meio contendo ureia, sendo que este caso obteve a melhor *performance* dos eléctrodos modificados por Ni. No entanto, esta melhoria de *performance* não foi tao grande comparativamente à verificada pelo eléctrodo modificados de NiZn com tratamento químico em relação aos dois eletrólitos.

### 3.2.3 Produção de hidrogénio com ureia e eficiência dos elétrodo

#### 3.2.3.1 Determinação do potencial a aplicar para descarga de hidrogénio

Para avaliar a eficiência do elétrodo e como o presente trabalho é sobre produção de elétrodo de níquel para eletrolisadores alcalinos de ureia com vista à produção de hidrogénio, foram realizadas descargas de hidrogénio em método potenciostato, aplicando um potencial constante de 1,5 V/EOC, escolhido tendo em conta os potenciais de repouso em circuito aberto bem os potenciais verificados voltamogramas cíclicos em relação ao elétrodo de referencia Ag/AgCl abaixo, resultando num potencial próximo de -1.8 V, em que seria de esperar que estes deitassem uma corrente suficiente para uma mensurável produção de hidrogénio num período de 300 segundos.

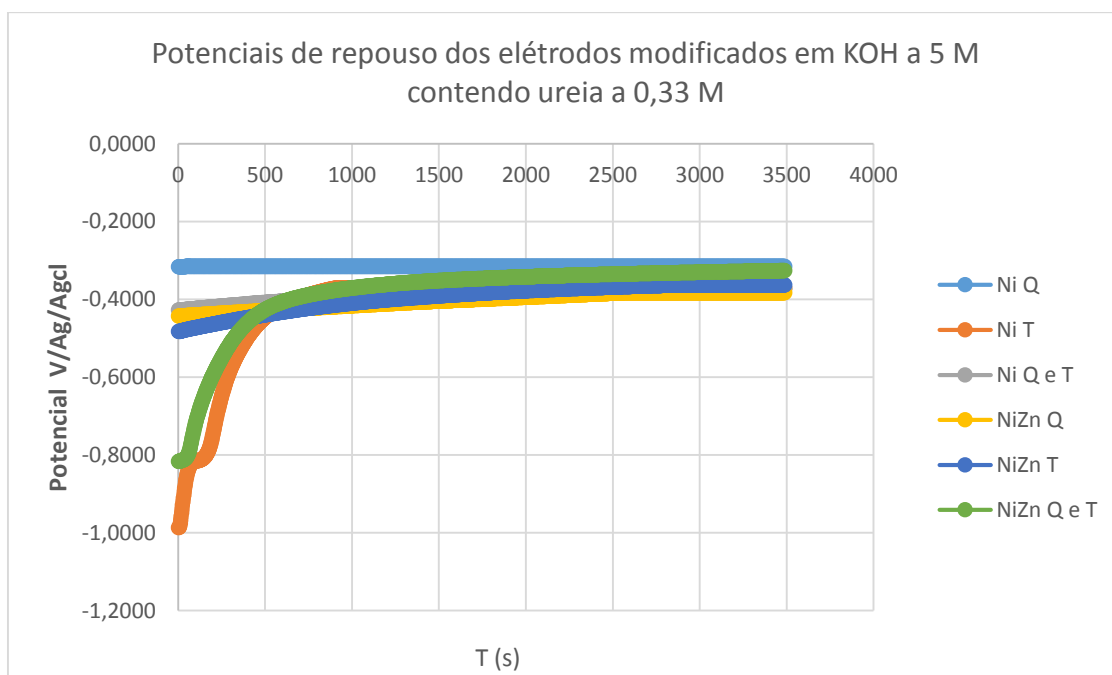
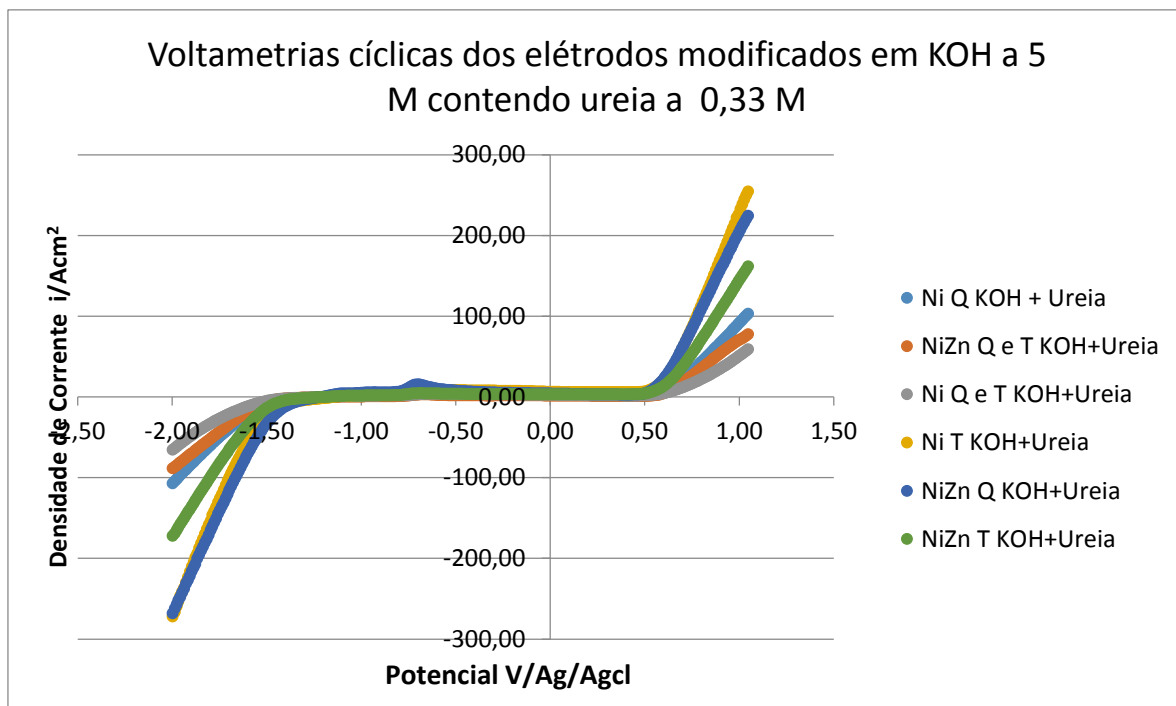


Figura 14: Potenciais de repouso dos elétrodo modificados em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M



*Figura 15: Voltametrias cíclicas dos elétrodos modificados em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M*

### 3.2.3.2 Descarga de Hidrogénio e determinação da eficiência dos elétrodos

Escolhido o potencial a aplicar em circuito aberto para medição descarga, construiu-se uma célula eletrolítica para captação do hidrogénio com uma bureta invertida com um funil de vidro e foram feitos os seguintes gráficos da variação da intensidade de corrente em função do tempo e registado, bem como da evolução da produção do hidrogénio.

Através do valor da intensidade de corrente em função do tempo foi determinada corrente elétrica que fluiu no sistema durante o ensaio de descarga de hidrogénio. Esta carga pode ser obtida pelo integral da corrente em função do tempo, indispensável para o cálculo da eficiência de cada elétrodo, de que irei falar mais à frente [49].

Durante o ensaio, foi ainda medida a quantidade de hidrogénio produzido na bureta durante o ensaio.

Segundo Faraday, a quantidade de carga elétrica (medida em Coulomb) que fluiu durante o ensaio pode ser obtida pelo integral da corrente em função do tempo. [49] Sabendo a carga elétrica e tendo em consideração os parâmetros como temperatura do eletrólito, pressão atmosférica, e pressão dos gases verificados na bureta após o ensaio, medidos com intuito de maximizar a precisão dos resultados, é nos possível determinar o valor teórico de hidrogénio que seria de esperar, sendo que a uma maior carga está associado uma maior produção de hidrogénio [49].

Durante o período de tempo do ensaio, o volume de hidrogénio verificado na bureta foi sendo registada ao longo do tempo (ver anexo V).

Seguidamente a tabela 7 para se poder comparar as cargas obtidas em relação ao potencial a que se efetuou a descarga de hidrogénio, durante o ensaio em potenciostato em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M.

<b>Tabela 7: ELETRÓLITO KOH 5M + UREIA 0,33M ( Ver anexo II)</b>						
	<b>NiZn Q</b>	<b>NiZn T</b>	<b>NiZn Q e T</b>	<b>Ni Q</b>	<b>Ni T</b>	<b>Ni Q e T</b>
<b>Potencial de Repouso (V)</b>	-0,383	-0.363	-0,326	- 0,315	-0,371	-0,372
<b>Sobretensão (V)</b>	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5
<b>Potencial de descarga (V)</b>	-1.883	-1.863	-1.826	-1.815	-1.871	-1.872
<b>Carga</b>	54,579	35,202	25,367	31,038	36,316	8,837
<b>Volume Teórico Total Produzido (mL)</b>	11,249	8,536	7,15	7,930	8,723	4,849
<b>Rendimento (%)</b>	94,13	93,19	95,75	96,98	93,69	80,01

Numa primeira análise verificamos que em todos os elétrodos se verificou um potencial de descarga muito próximo, podendo por isso, focarmo-nos no valor da carga obtida do ensaio.

Pela análise da carga, tendo em conta apenas os elétrodos modificados de NiZn, verificamos que, o que obteve maior valor desta, e consequentemente produziu mais hidrogénio, foi o eléctrodo que foi submetido ao tratamento químico. Em relação aos elétrodos modificado de Ni , verifica-se que o que obteve maior carga, e consequentemente produziu mais hidrogénio foi aquele que foi submetido a tratamento térmico.

Além disso, o maior valor de carga e consequentemente de hidrogénio produzido verificou-se utilizando o eléctrodo modificado de NiZn com tratamento químico, fazendo deste o melhor eléctrodo para descarga de hidrogénio em meio altamente alcalino contendo ureia.

Em suma, o melhor eléctrodo para descarga de hidrogénio neste electrólito é o o eléctrodo modificado de NiZn com tratamento químico, fazendo deste tratamento o melhor para o caso dos elétrodos modificados com NiZn. Ainda assim podemos concluir que, para este tipo de meios, o melhor tratamento a ser aplicado em elétrodos modificados com Ni é o tratamento térmico. Uma explicação para este facto é que, além da presença já comprovada do níquel, ambos os tratamentos referidos no paragrafo anterior, aumentaram a área superficial destes, sendo que a maior será a do eléctrodo modificado de NiZn

## ***Capítulo IV - Conclusão***



## 4. Conclusões

Como primeira conclusão do presente trabalho, verifica-se que existem previsões no que respeita ao aumento do consumo energético para os próximos 25 anos, sendo que o recurso mais utilizado tem sido os combustíveis de origem fóssil, fazendo com que a demanda deste aumente como consequência.

Para compensar este aumento surge a necessidade de se desenvolver eficientes energias alternativas, como é o caso do hidrogénio. Sendo este o elemento químico mais abundante no universo, para ser utilizado como fonte de energia, necessita de ser convertido em  $H_2$ . Para isto já existe tecnologia capaz de o fazer, recorrendo a eletrolisadores. Como os próprios eletrolisadores são consumidores de energia, quanto mais hidrogénio forem capazes de produzir e menos energia consumirem durante o processo, mais eficientes serão estes e mais rentável será o processo, tanto em termos económicos como em termos ambientais. Tendo em conta este facto, foram desenvolvidos e testados elétrodo de aço carbono modificados com níquel e zinco para testar a sua *performance*.

Sabendo que a ureia é também o resíduo mais abundante na terra, tendo como produtos da sua degradação natural outros resíduos muito prejudiciais para a saúde, cujo seu tratamento, geralmente feito por entidades municipais em ETAR's, envolve também custos e sendo a sua molécula constituída por quatro átomos de hidrogénio, esta tem vindo a ser apresentada como vantajosa para produção de hidrogénio. Por isso os elétrodo modificados foram testados em meio altamente alcalino com e sem ureia e concluiu-se que não existe um tipo de tratamento que seja o melhor para ambos os elétrodo modificados por Ni e Zn e para ambos os eletrólitos estudados. No caso do elétrodo modificados por NiZn o melhor tipo de tratamento será o tratamento químico para ambos eletrólitos, devido ao facto de se remover parcialmente o Zn e consequentemente aumentar a área superficial do elétrodo. No caso dos elétrodo modificados por Ni, o tratamento que proporciona melhor *performance* em KOH a 5 M é o que foi submetido a tratamento térmico, aumentando também sua área superficial. Em relação a este tipo de elétrodo, o que apresentou melhor *performance* no eletrólito contendo ureia a 0,33 M foi o que foi submetido a tratamento químico, sendo que uma possível explicação para este facto se deva à excessiva formação bolhas no elétrodo submetido ao tratamento térmico piorando a *performance* deste.

Em relação ao melhor eletrólito para eletrolise da ureia, verificamos que, independentemente do tipo de elétrodo modificado e do tipo de tratamento aplicado, o que apresentou maior melhoria de performance foi o de KOH a 5 M contendo ureia, pois, analisando todas as razões entre  $i_0/b$  para o ramo anódico, verificamos que a que tem o menor valor obtido foi verificada neste meio, logo pode dizer-se que esta apresenta vantagens para este processo. No

entanto todos os modificados apresentaram melhor *performance* que o eléctrodo de aço carbono não modificado.

No que diz respeito às eficiências dos eléctrodos, pode concluir-se os que obtiveram maior valor de carga e consequente produziram mais hidrogénio durante o ensaio foram o eléctrodo modificado de NiZn com tratamento químico em primeiro lugar e o eléctrodo modificado de Ni com tratamento térmico. Além disso podemos concluir que, pelo facto de ambos eléctrodos terem sofrido aumento da sua área superficial pelos tratamentos a que foram submetidos, que esta, juntamente com a presença do níquel foram benéficos para produção de hidrogénio.

Posto isto, como o trabalho trata da preparação de eléctrodos de oxi-hidróxido de níquel para eletrolisadores alcalinos de ureia com vista à produção de hidrogénio, como conclusão final podemos afirmar que os meios contendo ureia são de facto vantagens face aqueles em que não se verifica esta presença e que o melhor eléctrodo, cujo substrato é o aço carbono, a utilizar com este fim será aquele em que foi depositado níquel e zinco e que posteriormente foi tratado quimicamente mergulhando o mesmo em NaOH (30% m/v) por um período de 24 horas.

## *Capítulo V - Bibliografía*

## 5. Bibliografia

- [1] – [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/more\\_highlights.cfm](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/more_highlights.cfm) (consultado a 1 de maio de 2014)
- [2]- <http://ofrioquevemdosol.blogspot.pt/2013/07/aie-paises-em-desenvolvimento-devem.html> (consultado a 1 de maio de 2014)
- [3] - <http://www.apren.pt/pt/destaques/leitura-da-apren-da-fatura-energetica-portuguesa-2013/> (consultado a 3 de maio de 2014)
- [4] – Platts. Elaboração: BP, Statistical Review of World Energy. 2013
- [5] – Medeiros, Wiliam B.; Botton, Janinne Padilha: Química Verde: Produção de hidrogénio via eletrólise da água como uma alternativa para geração de energia limpa.
- [6] - Electrolysis of water using an electrical current (em inglês). Departamento de Química, Universidade de Illinois (2009). Página visitada em 13 de junho de 2014.
- [7]- Ferreira, Alves Cintia; Noronha; Fabio Bellot; Mattos, Lisiane Veiga; Hori, Carla Eponina. “Produção de hidrogénio a partir da decomposição termoquímica da água usando catalisadores tipo perovskitas” – 2011
- [8] O combustível “Hidrogénio” disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAfMIUAG/combustivel-hidrogenio> (consultado a 15 de maio de 2014),
- [9] - O Combustível “Hidrogénio” disponível em: [www.ipv.pt/millennium/millennium31/15.pdf](http://www.ipv.pt/millennium/millennium31/15.pdf) (consultado a 20 de maio de 2014)
- [10] – SORDI, Alexandre, SILVA, Ennio Peres da, LOBKOV, Dmitri D. *et al.* Gaseificação de biomassa e célula a combustível: sistema com célula tipo PEMFC. In *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2006, Campinas (SP, Brazil).
- [11] Electrolysis of water using an electrical current (em inglês) Departamento de Química, Universidade de Illinois (2009). Página visitada em 13 de junho de 2014.

- [12] Fukurozaki, Sandra Harumi; “ Avaliação do Ciclo de Vida de Potenciais Rotas de Proução de Hidrogénio: Estudos dos Sistemas de Gaseificação da Biomassa e de Energia Solar Fotovoltaica”; Autarquia Associada à Universidade de São Paulo; 2011.
- [13] Padilha, Janine Carvalho; Souza, Roberto Fernando; Gonçalves, Reinaldo Simões; Berthelot, Joëlle Rault; “Produção de Hidrogénio Por Eletrólise da Água Usando Líquidos Iônicos como Eletrólitos”; Instituto de Química, Porto Alegre, Brazil; Laboratório de Eletroquímica Molecular e Macromolecular – Institut de Chimie de Rennes, França.
- [14] Neto, Roberto Liberato; “ Geração e Combustão do Hidrogénio Obtido Através do Processo da Eletrólise da Água”;
- [15] Curilazo, Ricardo; Silva, Marcelo Rodrigues da; Dall’Antonia, Luiz Henrique, “ Eléttodos modificados com hidróxido de níquel para determinação da uréia”
- [16] Han, Q. Liu, K. Chen, J. Wei, X. ” A study on the electrodeposited Ni–S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes ”. *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 1207 – 1212, 2003.
- [17] Flores, E.N. Chong, Z. Omanovic, S. “Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226, 179–197, 2005.
- [18] Solmaz, R. Kardas, G.I. “Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings ”. *Energy Conversion and Management* 48, 583–591, 2007.
- [19] Rashkov, R; Arnaudova, M; Avdeev, G; Zielonka, A; Jannakoudakis, P; Jannakoudakis, A; Theodoridou, E; “NiW/TiOx composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction”. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2095 – 2100, (2009).
- [20] Santos, M.B; Da Silva, E.P; Fidélis, J.A; “Análise estrutural de eletrodepósitos de níquel – zinco ”. EBRATS 1988.
- [21] R. Keuleers; H.O. Desseyn; B. Rousseau; C. Van Alsenoy, “Vibrational Analysis of Urea”, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4621 – 4630;
- [22] T. Theophanides; P.D. Harvey, “Structural and spectroscopic properties of metal-urea

complexes”, *Coord. Chem. Rev.* 76 (1987) 237 – 26;

[23] Wang Dan ; Botte Gerardine G.; “In Situ X-Ray Diffraction Study of Urea Electrolysis on Nickel Catalysts”; Center for Electrochemical Engineering Research, Chemical and Biomolecular Engineering Department, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA

[24] . Boggs Bryan K; King Rebecca L.; Botte Gerardine G; “Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine”; Received (in Cambridge, UK) 25th March 2009, Accepted 11th June 2009 First published as an Advance Article on the web 1st July 2009

[25] Ferreira, Cintia Alves; “ Produção de Hidrogénio a Partir da Decomposição Termoquímica da Água”; Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia; Uberlândia, 2011

[26] <http://www.google.com/patents/US8303781> (consultado a 5 de junho de 2014),

[26] Santos, Fernando António Castilho Mamede; Santos, Fernando Miguel Soares Mamede; “ Células de Combustível”.

[27] Santos, Fernando António Castilho Mamede; Santos, Fernando Miguel Soares Mamede; “ O Combustível Hidrogénio”.

[28] Petrovic, J. J. Advanced Concepts for Hydrogen Storage Apresentação DOE Hydrogen Storage Workshop- Argonne National Laboratory, 2002.

[29] Jónsson, H. Light Metal Alloys for Hydrogen Storage Collaborative research project at the University of Iceland.

[30] Tania Teixeira, Produção de hidrogénio através de eletrólise, alimentada por energia eólica e, termicamente assistida, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Lisboa 2010. (consultada a 25 de junho de 2013), disponível em: [http://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/135318/mod\\_resource/content/0/Versoes\\_finais\\_das\\_dissertacoes/2007\\_2009/Dissertacao\\_Tania\\_Teixeira\\_versao\\_final.pdf](http://moodle.fct.unl.pt/pluginfile.php/135318/mod_resource/content/0/Versoes_finais_das_dissertacoes/2007_2009/Dissertacao_Tania_Teixeira_versao_final.pdf)

[31] <http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works> (consultado a 17 de junho de 2014)

- [32] <http://www.gamry.com/products/potentiostats/reference-600/> (consultado a 19 de junho de 2014)
- [33] Wang, J.; Analytical Electrochemistry, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- [34] *reações de oxidação-redução*. In Infopédia [Em linha]. Porto: Porto Editora, 2003-2014. (consultado a 29 de junho de 2014)
- [35] Silva, Vasco, “Células de Combustível - Energia do Futuro”, disponível em <http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html>, acesso em 14 de Outubro de 2012 (consultado a 1 de setembro de 2014),
- [36] <http://portugaliza.net/old/n08/002549%5B1%5D.pdf> (consultado a 1 de setembro de 2014),
- [37] Wendt, Hartmut; Götz, Michael; Linardi, Marcelo;” TECNOLOGIA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL”; Technische Universität Darmstadt, Alemanha; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN, Brasil; 1999.
- [38] Rapelli, Rúbia M.; Silva Ennio. P. ; Longo, Claudia; “ELETRODOS DE Ni E DE Ni-Zn POROSO PARA PRODUÇÃO ELETROLÍTICA DE HIDROGÊNIO EM MEIO ALCALINO”; Instituto de Química - Unicamp, Brasil
- [39] D. S. Mehta, C. Kerr, A. Vysotskaya e A. Ruffini, Proc. AESF SUR/FIN’98 Ann. Int. Tech. Conference, Minneapolis, Minnesota, June 22-25 (1998) 271.
- [40] Santos, M.B; Da Silva, E.P; Fidélis, J.A; “Obtenção de camadas de níquel poroso para eletrólise da água”. Anais do V Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies (V EBRATS). Publicação Guazzelli, Vol 1, 129 a 137. São Paulo, outubro (1987)
- [41] Silva, Marco Antonio Oliveira; “ Estudos Eletroquímicos de Eletrólise A Membrana Polimérica para Produção de Hidrogênio”; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; São Paulo, 2011
- [42] Brandalise, Michele; “Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, para eletrooxidação direta do etanol em células de combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio”; ”; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; São Paulo, 2010

[43] Wendt, H. e Gotz, M., tradução Linardi, M., Tecnologia de células a combustível. Química Nova, v.23 n.4, p.538-546, 2000.

[44] Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, pp.880, 1970.

[45] *energia de ativação*. In Infopédia [Em linha]. Porto: Porto Editora, 2003-2014. (consultado a 9 de setembro de 2014),

[46] Spinacé, Estevam V.; , Neto, Almir Oliveira; Franco, Egberto G. Franco; Linardi, Marcelo;Gonzalez, Ernesto R.; “MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPOSTAS EM CARBONO DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL, COMO ELETROCATALISADORES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS”; Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2004

[47] Wolyne, Stephan; “Técnicas Eletroquímicas em Corrosão”; Edusp – Editora da Universidade de São Paulo; Brasil; 2003

[48] B. V. Tilak, A. C. Ramamurthy e B. E. Conway; “High performance electrode materials for the hydrogen evolution reaction from alkaline media” Occidental Chemical Corporation, Research Center, Long Road, Grand Island, NY 14072, USA; Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 9B4, Canada; 1986

[49] BORINI, R.Q. (LUMIÈRE) ; SILVEIRA, H.L.F.U. (LUMIÈRE) ; VAZ, C.M.E.V. (LUMIÈRE) ; SANTOS JR, D.D. (LUMIÈRE) ; PALUMBO, M.N. (LUMIÈRE) ; SILVA, T.M.T.P. (LUMIÈRE); “Determinação da constante de Faraday”; 50º Congresso Brasileiro de Química, Outubro de 2010

[50] Alda Maria Baptista do Fundo. Modificação de Superfícies para Aplicações em Electrocatalise: Deposição Autocatalítica de Ligas Metálicas e Incorporação de Partículas de Metais em Matriz Polimérica. Doutoramento em Química Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica. Lisboa 2007.

[51] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido\\_de\\_zinco](http://pt.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_zinco) (consultado a 30 de dezembro de 2014).



[52] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Combust%C3%A3o> (consultado a 30 de dezembro de 2014).

[53] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Pir%C3%B3lise> (consultado a 30 de dezembro de 2014).

[55] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Gaseifica%C3%A7%C3%A3o> (consultado a 30 de dezembro de 2014).

[56] Michael E. G Lyons, Michael P Brandon; “The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1-Nickel”; Physical and Materials Electrochemistry Laboratory, University of Dublin, Trinity College, Dublin 2, Ireland; 2008

[57] Júnior, Roberto Nicolas de Jardin; “ MODELAGEM MATEMÁTICA DE UM PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE CLORO E SODA POR ELETRÓLISE DE SALMOURA VISANDO SUA OTIMIZAÇÃO”; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 2006

## ***Capítulo VI – Anexo I***

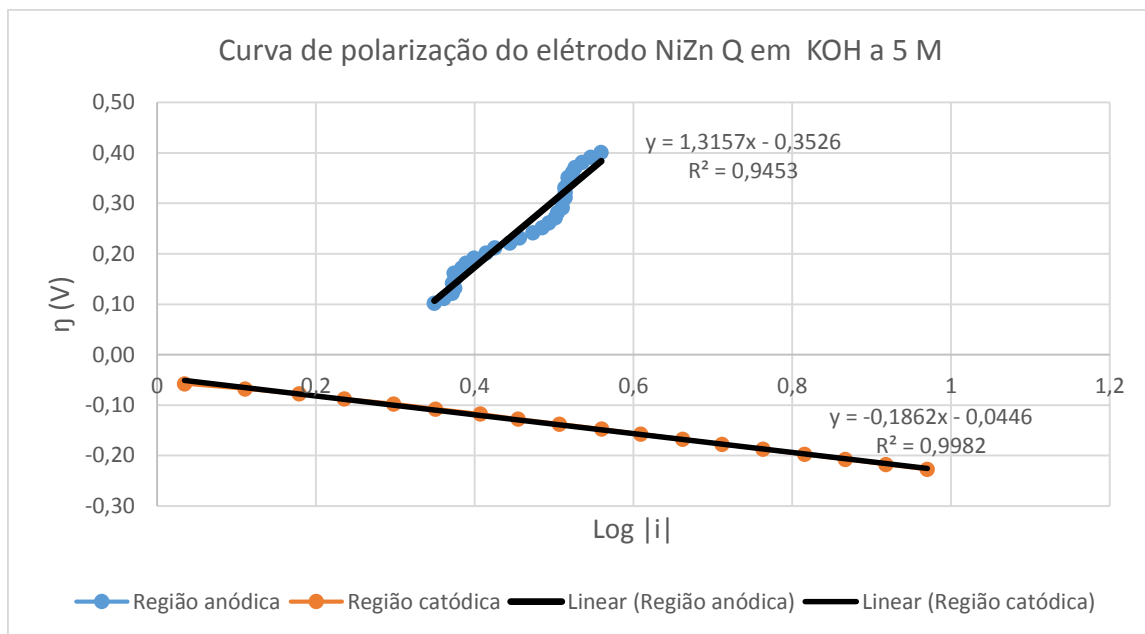


Figura 16: Curva de polarização do eletrodo NiZn Q em KOH a 5 M

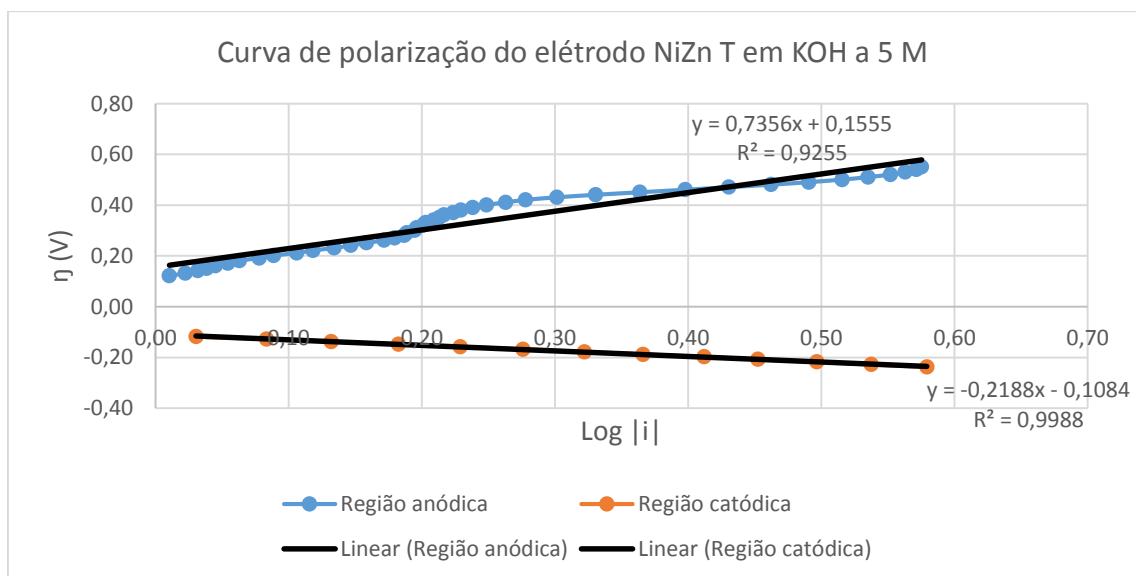


Figura 17: Curva de polarização do eletrodo NiZn T em KOH a 5 M

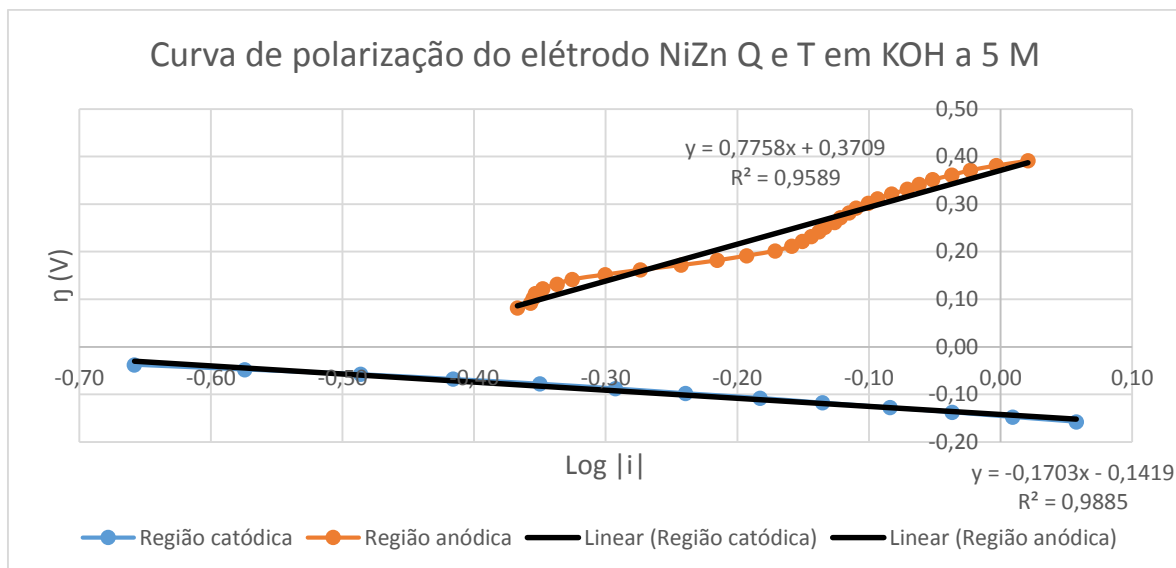


Figura 18: Curva de polarização do eletrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M

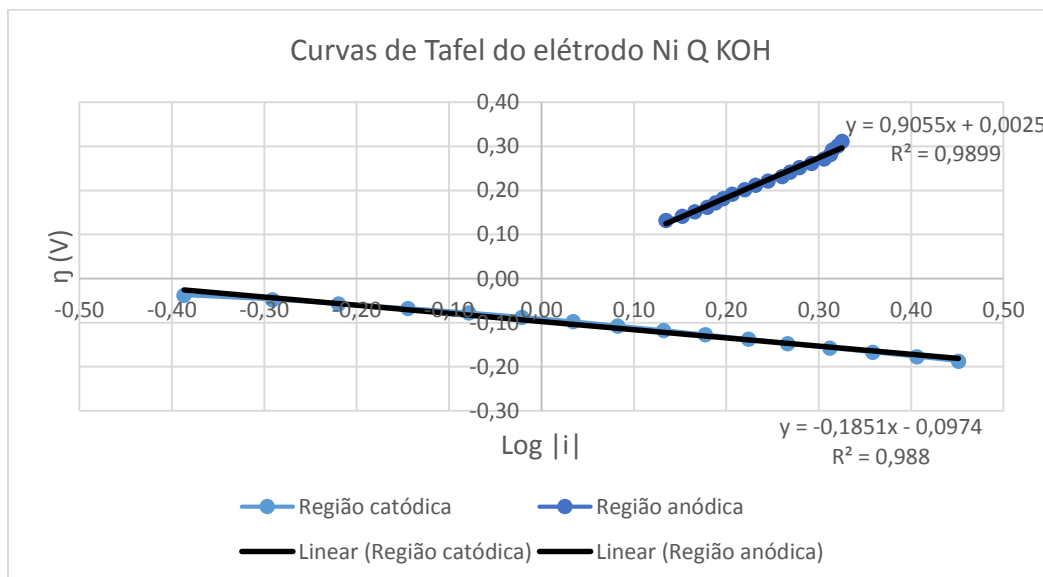


Figura 19: Curvas de Tafel do eletrodo Ni Q KOH a 5 M

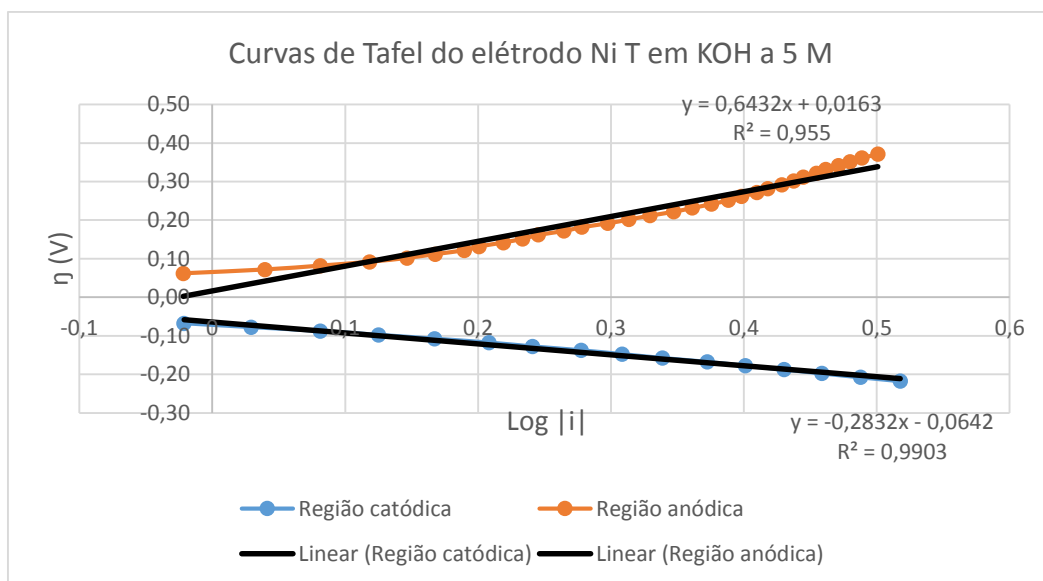


Figura 20: Curva Tafel do eletrodo Ni T em KOH a 5 M

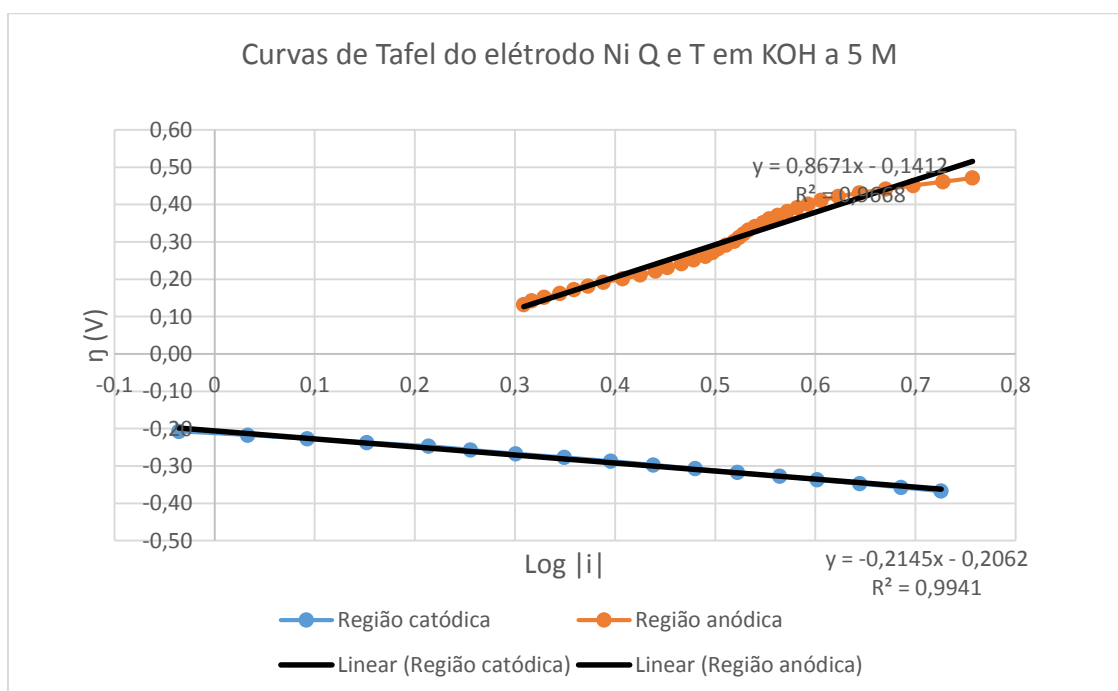


Figura 21: Curvas de Tafel do eletrodo Ni Q e T em KOH a 5 M

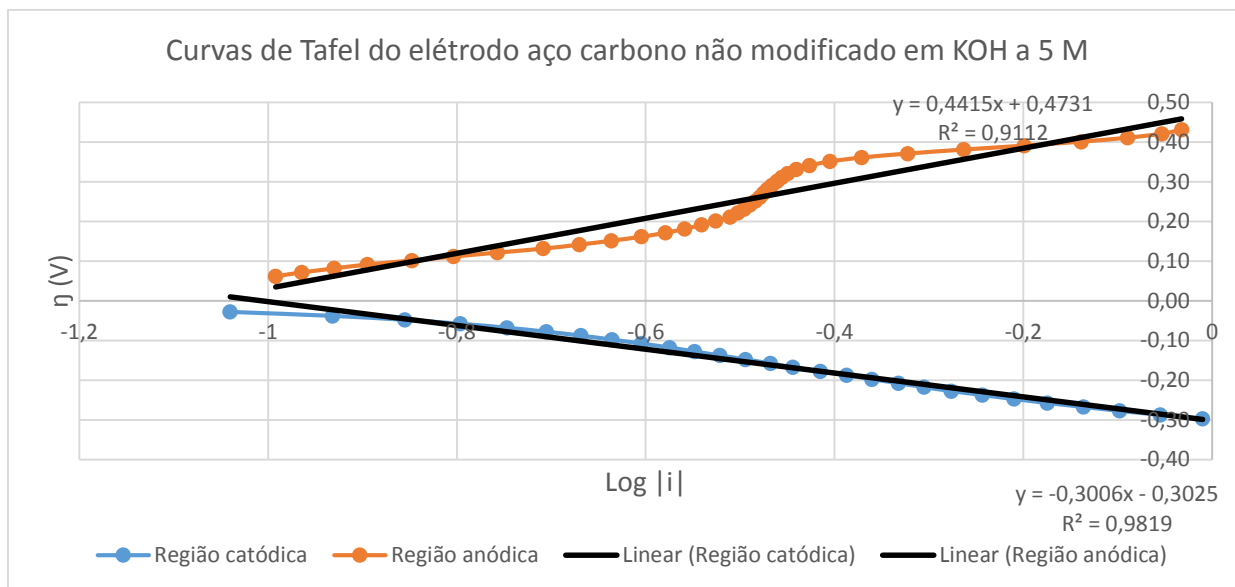


Figura 22: Curvas de Tafel do eletrodo aço carbono não modificado em KOH a 5 M

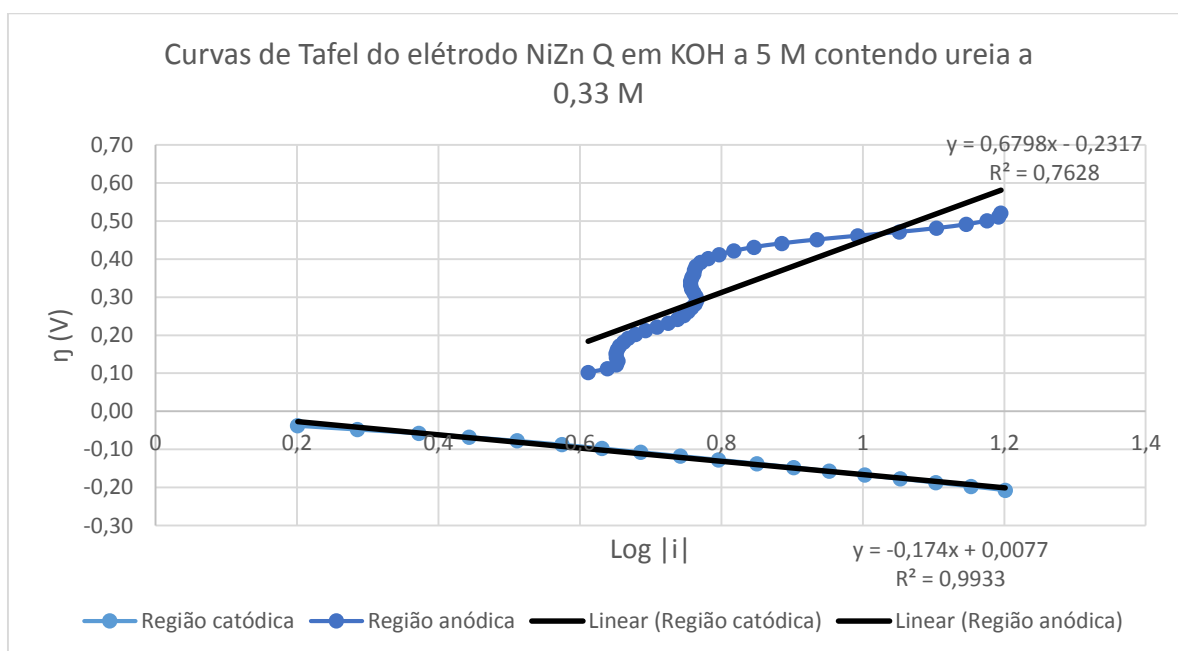


Figura 23: Curvas de Tafel do eletrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

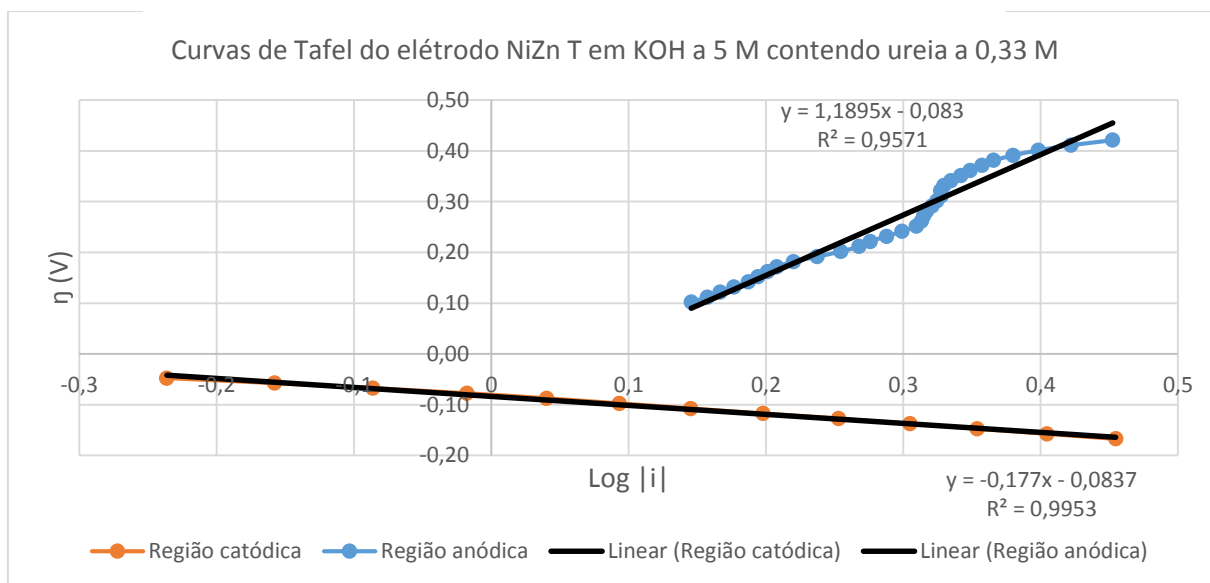


Figura 24: Curvas de Tafel do eletrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

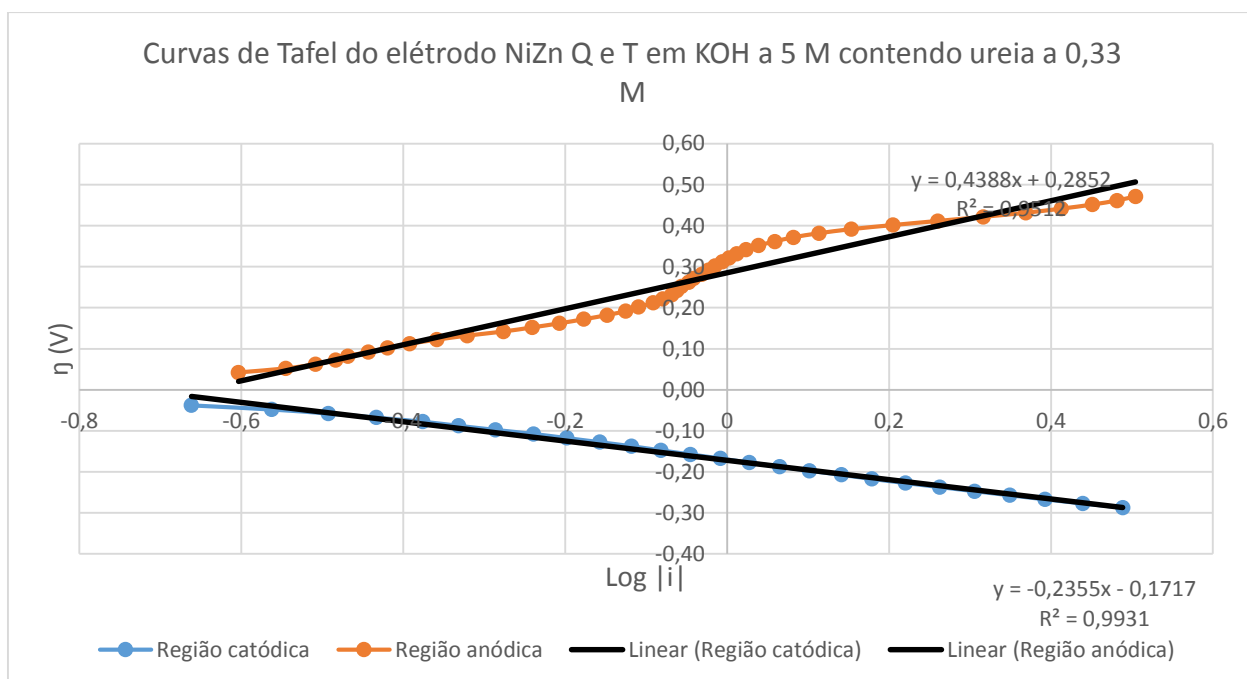


Figura 25: Curvas de Tafel do eletrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

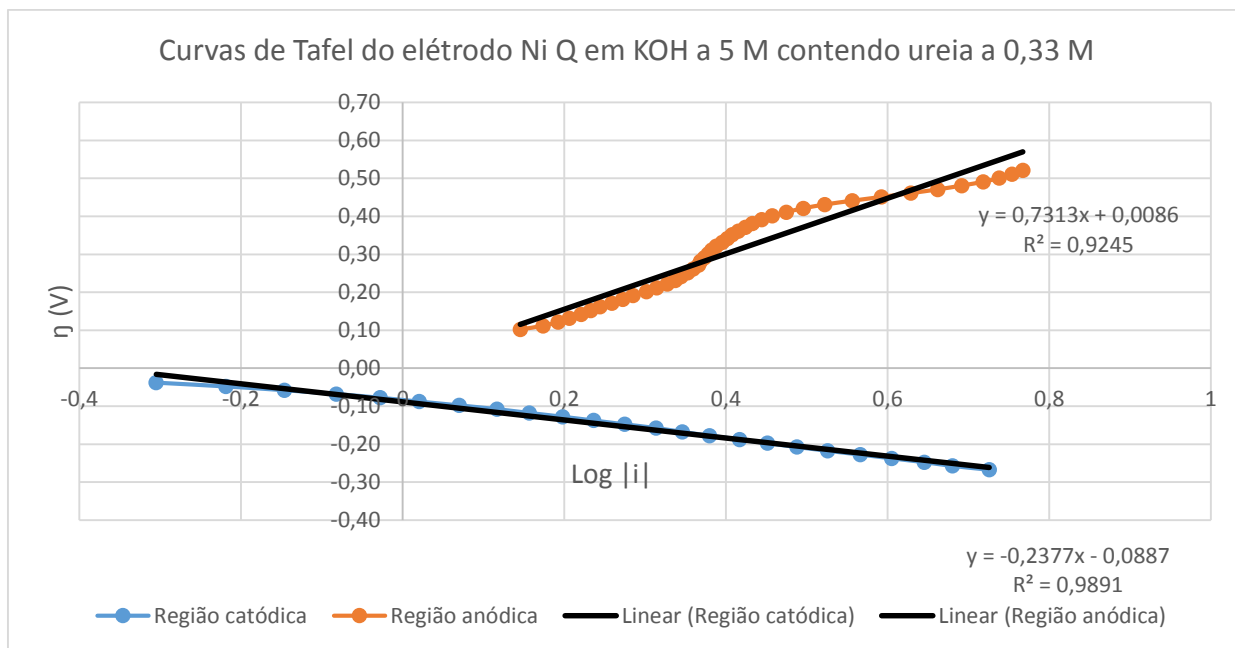


Figura 26: Curvas de Tafel do eletrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

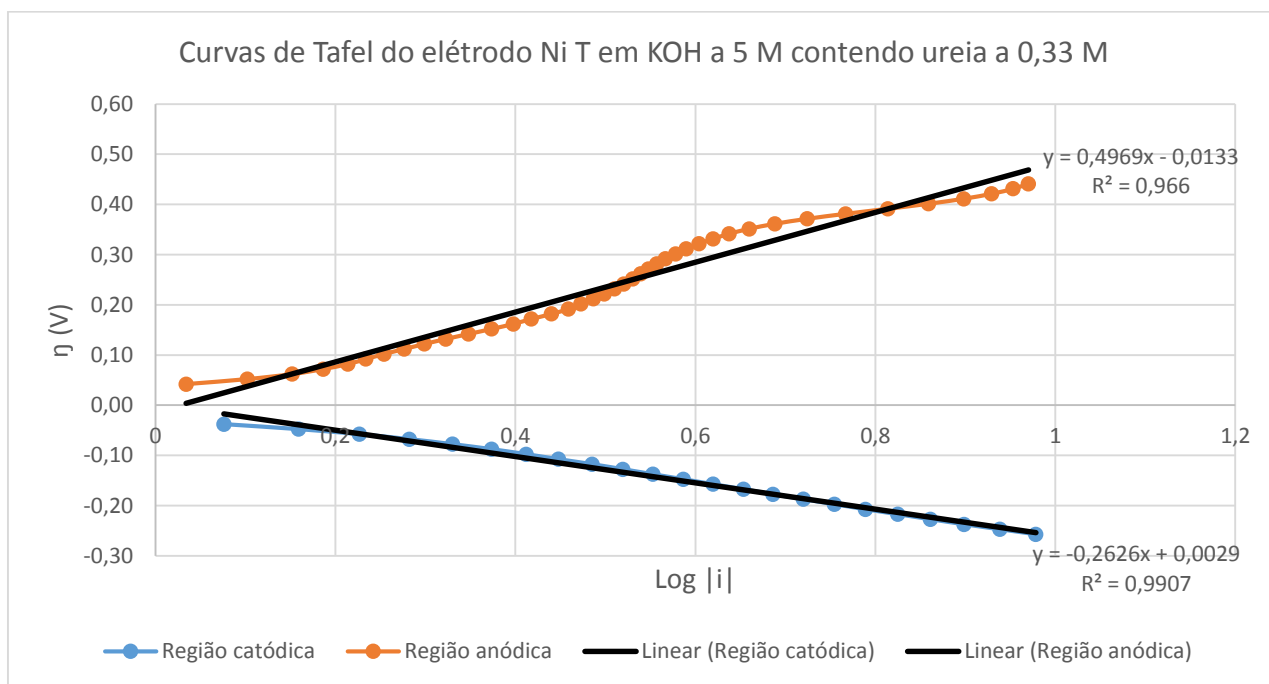


Figura 27: Curvas de Tafel do eletrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M



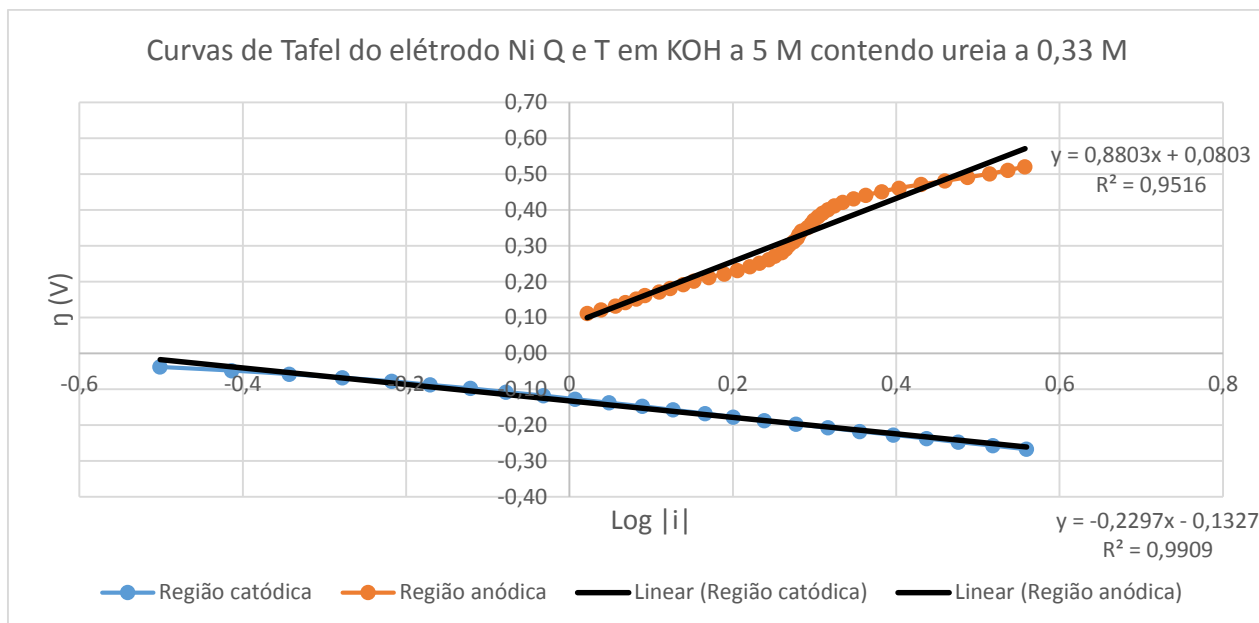


Figura 28: Curvas de Tafel do eletrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

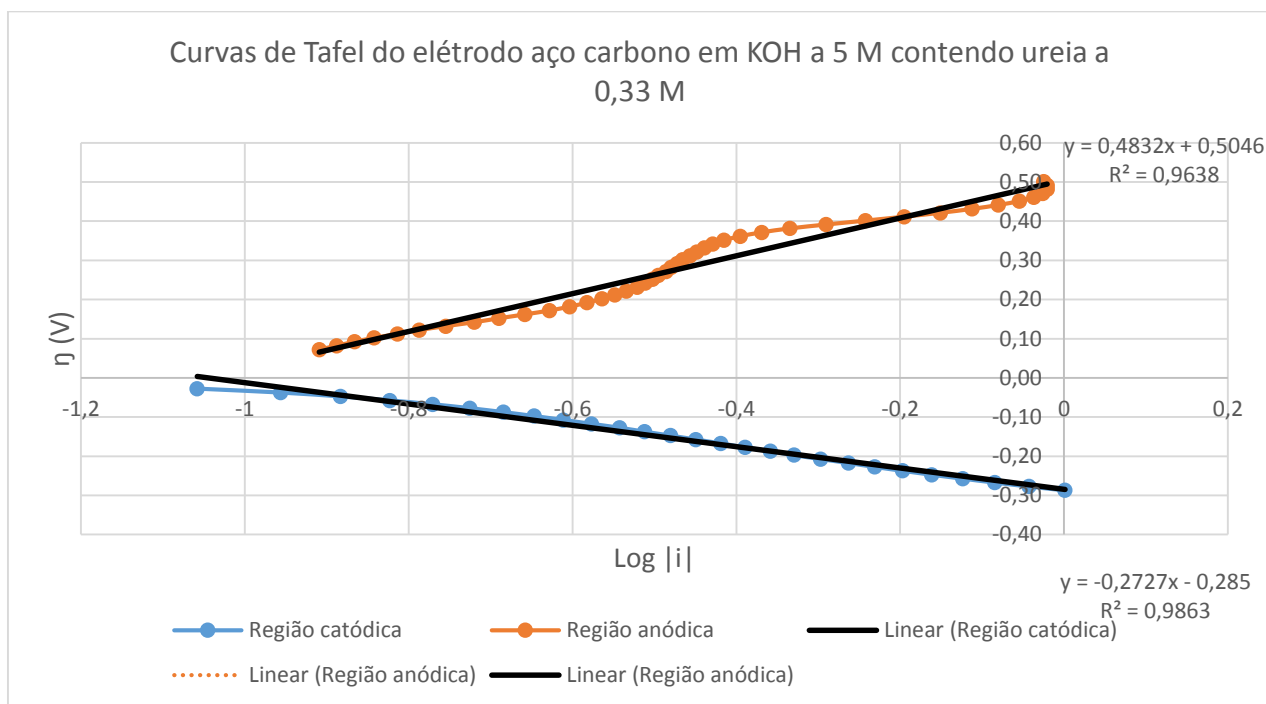
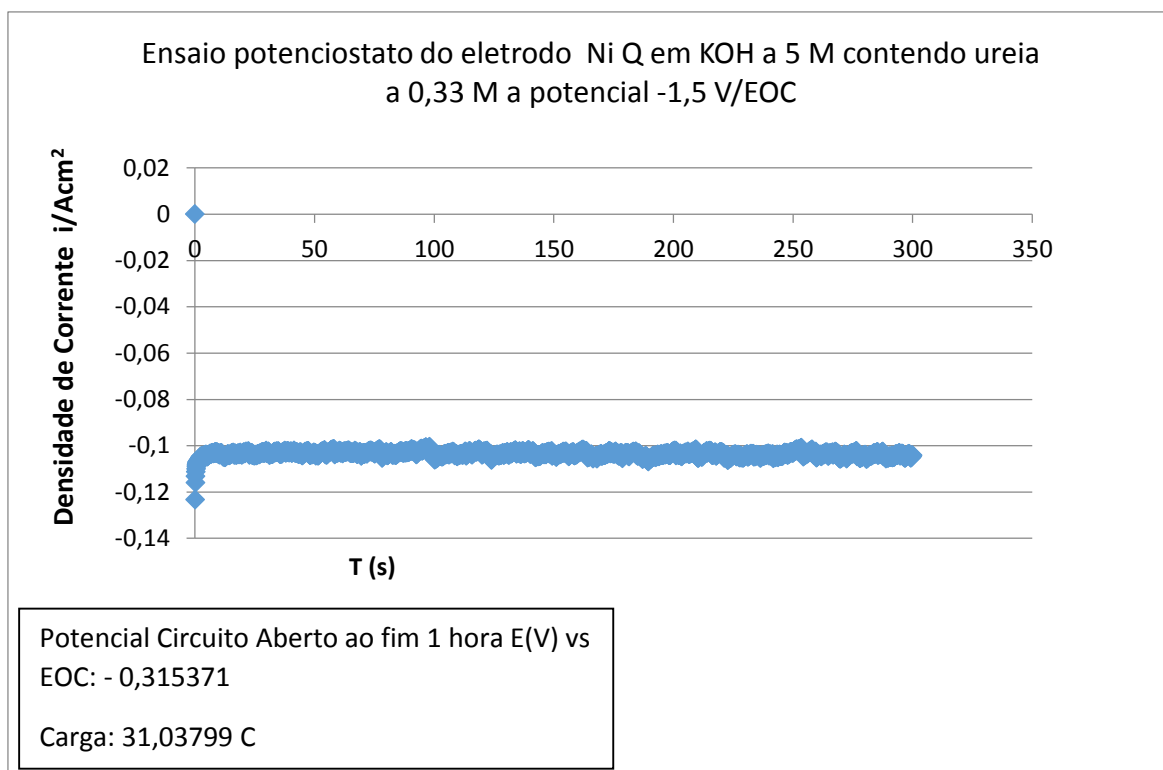
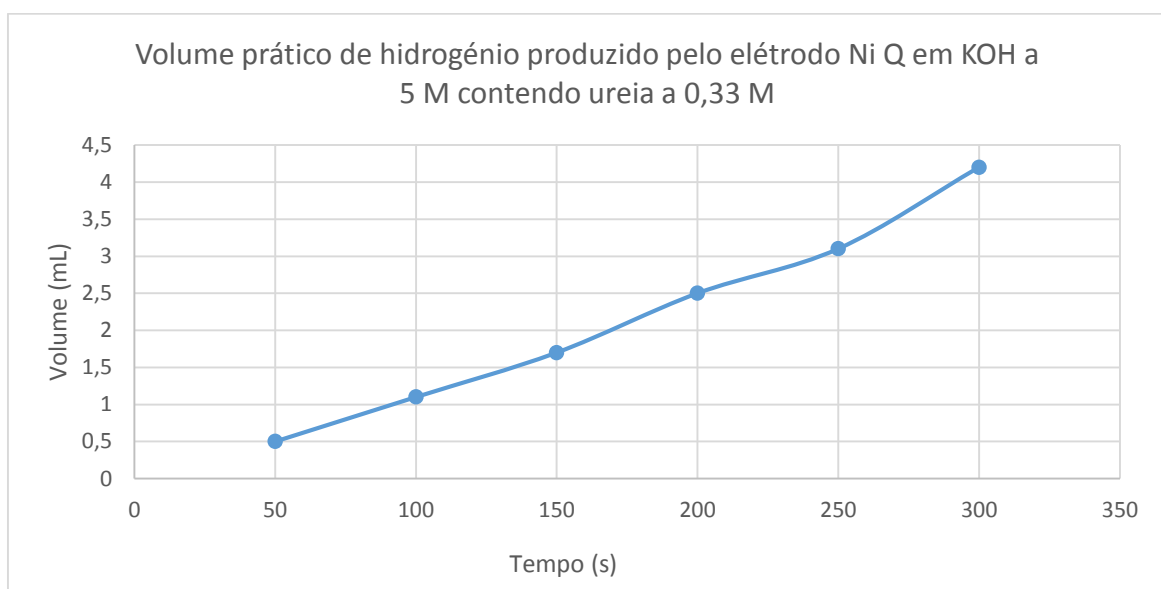


Figura 29: Curvas de Tafel do eletrodo aço carbono em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

## ***Capítulo VII – Anexo II***



*Figura 30: Ensaio potenciostato do eletrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC*



*Figura 31: Volume prático de hidrogénio produzido pelo eletrodo Ni Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M*

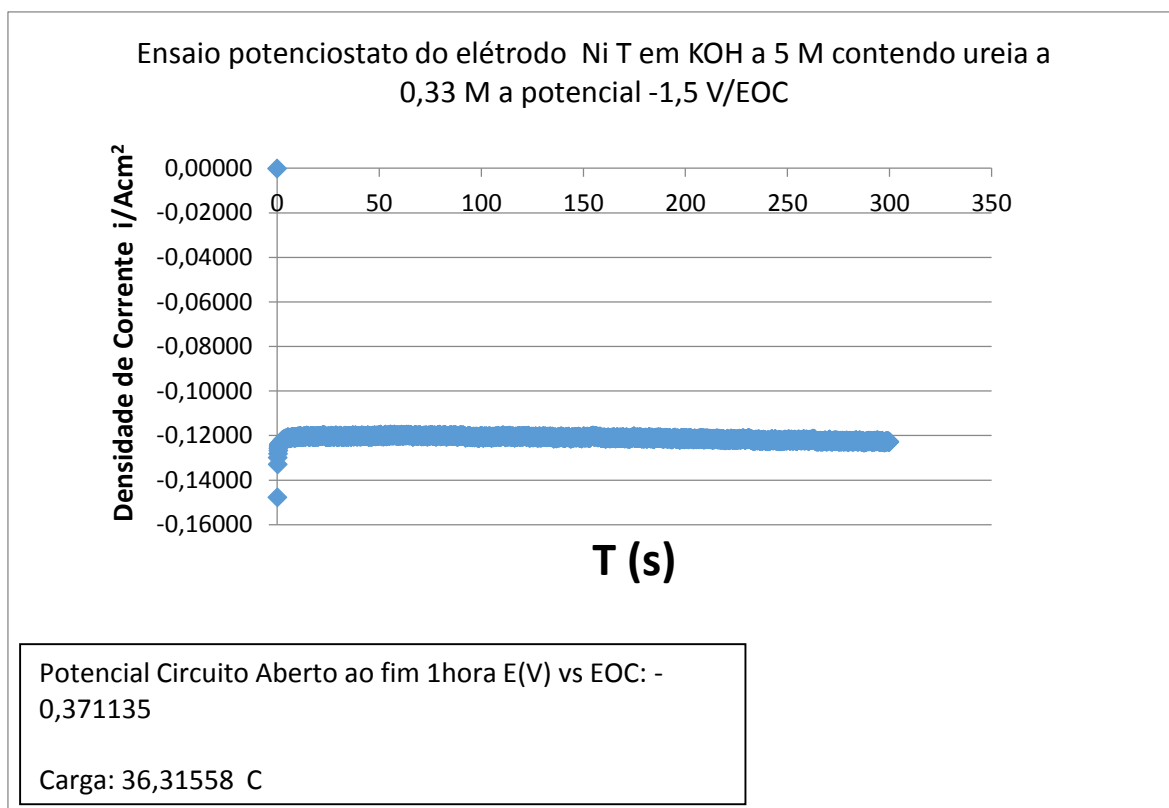


Figura 32: Ensaio potenciostato do elétrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC

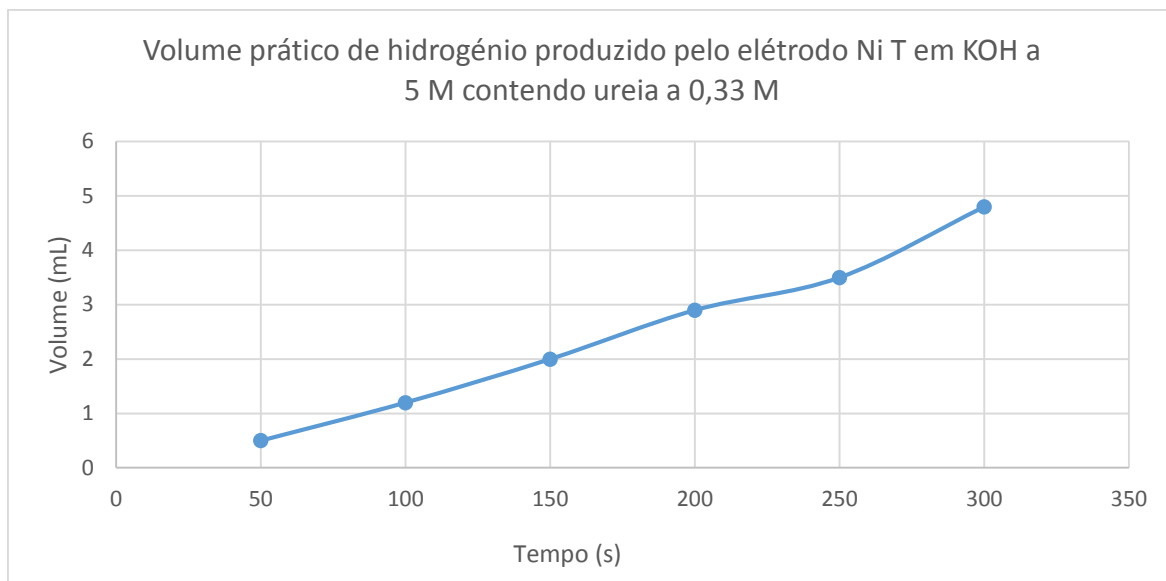


Figura 33: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo Ni T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

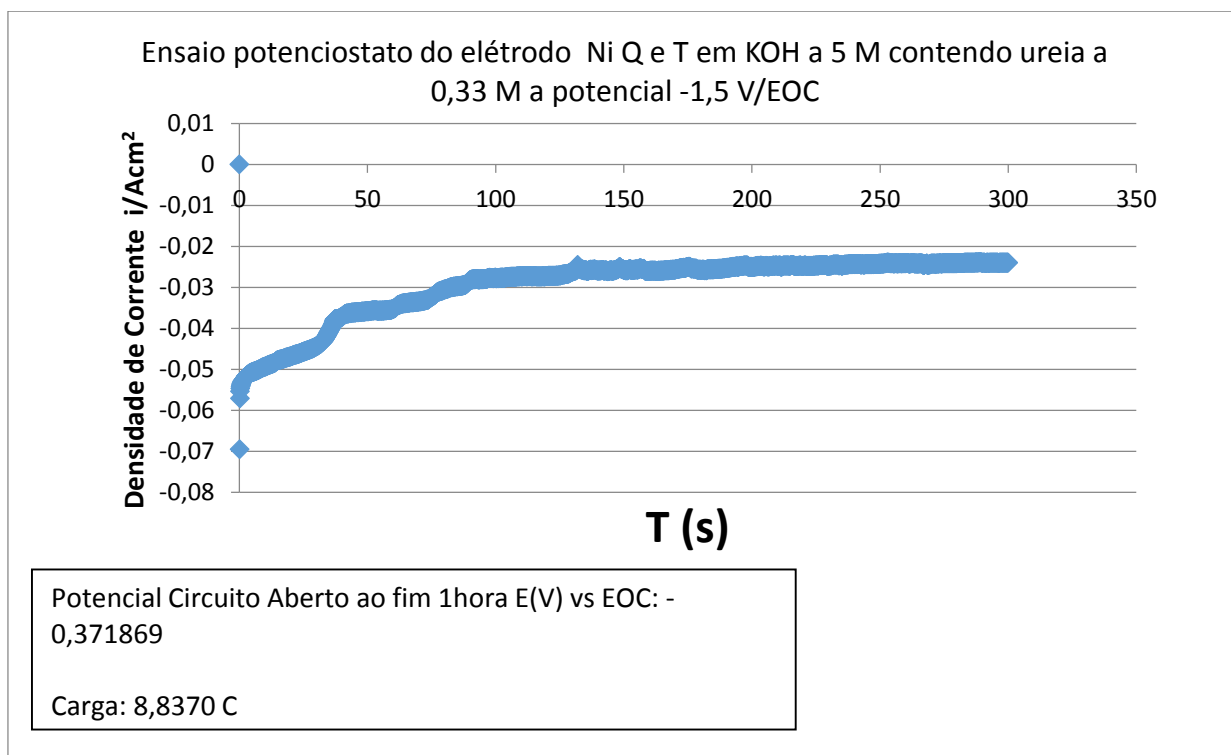


Figura 34: Ensaio potenciostato do elétrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC

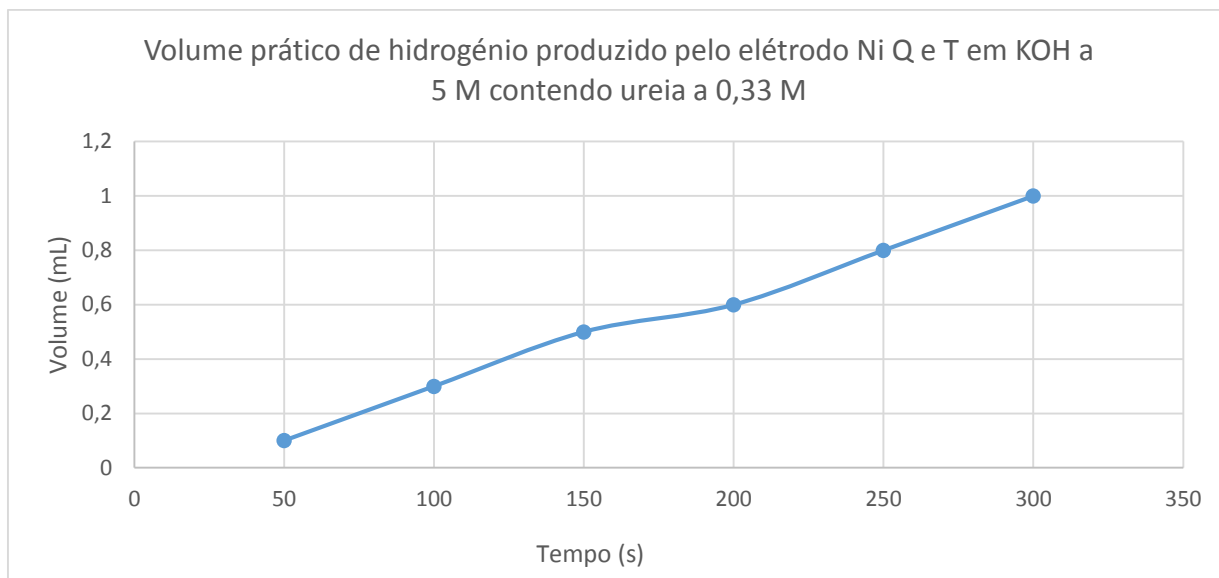


Figura 35: Volume prático de hidrogénio produzido pelo eléctrodo Ni Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

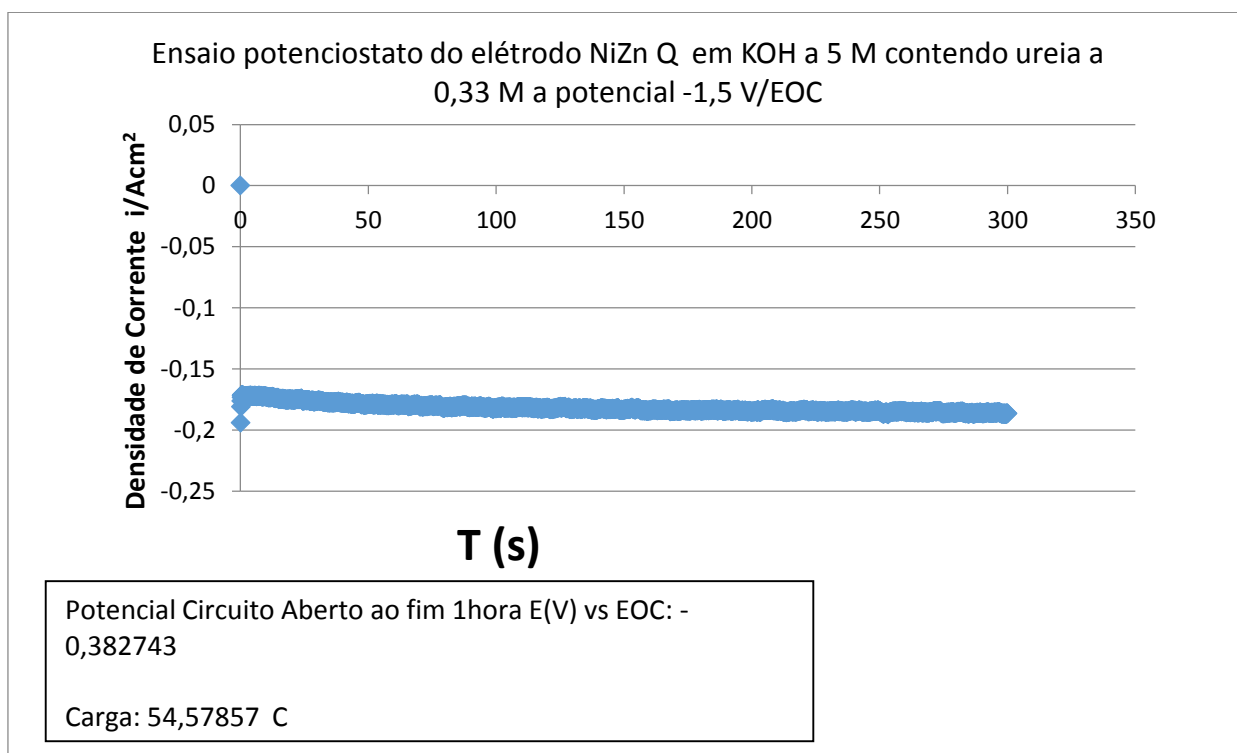


Figura 36: Ensaio potenciostato do eléctrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC

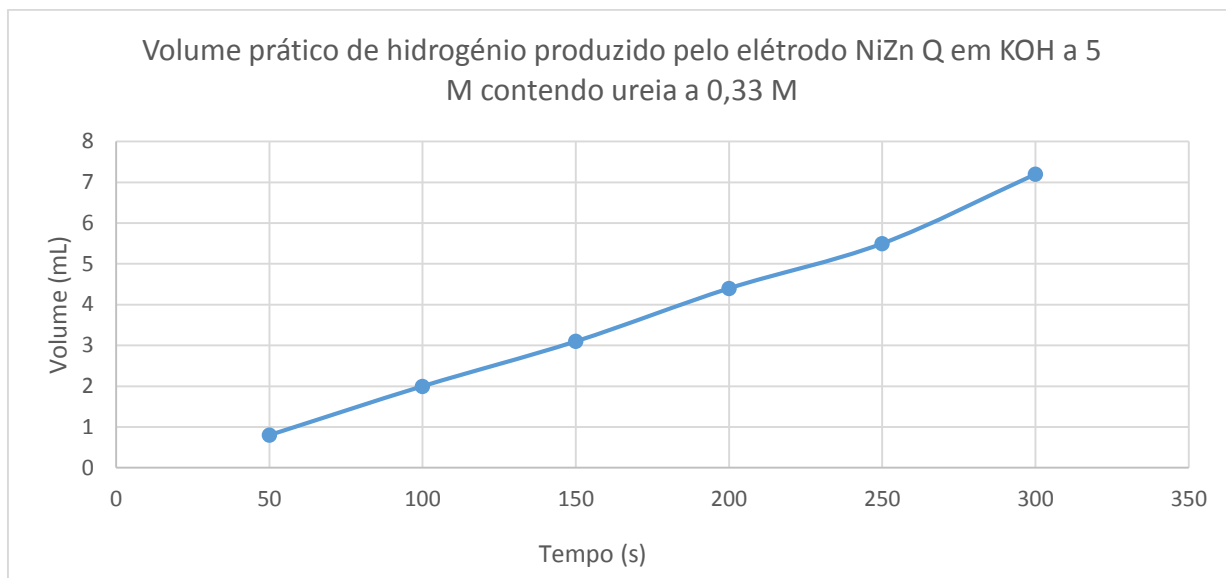


Figura 37: Volume prático de hidrogénio produzido pelo eléctrodo NiZn Q em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M

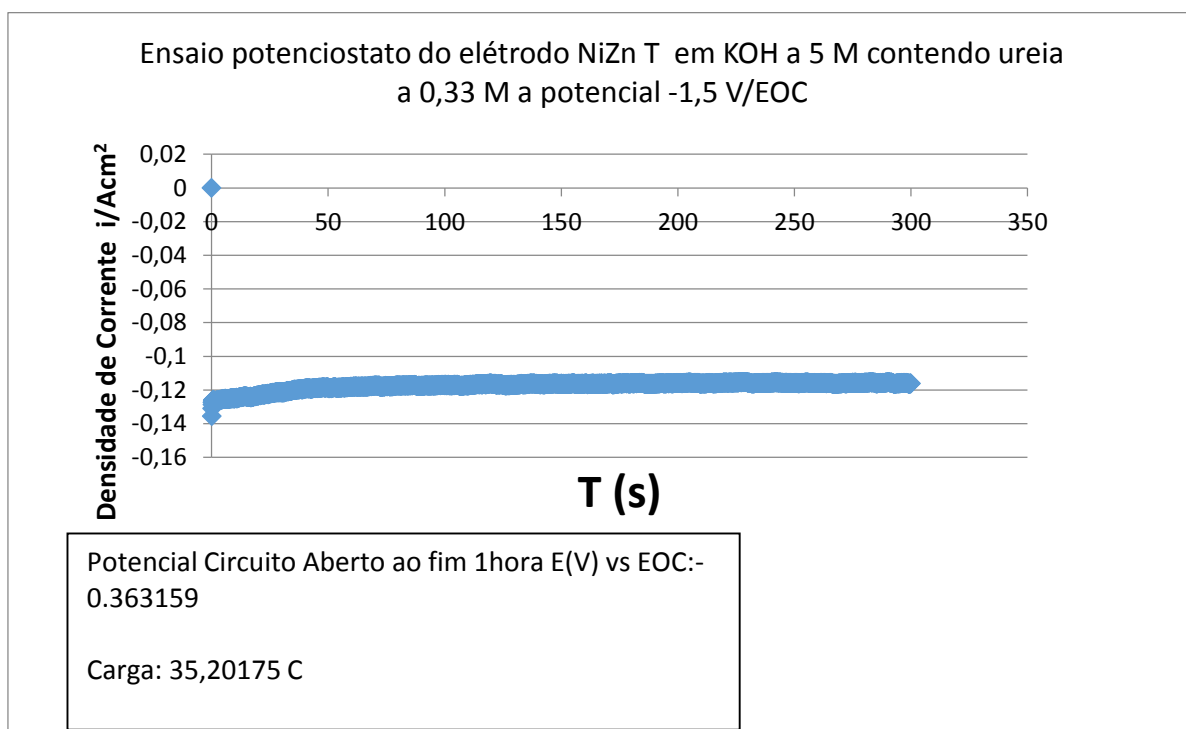
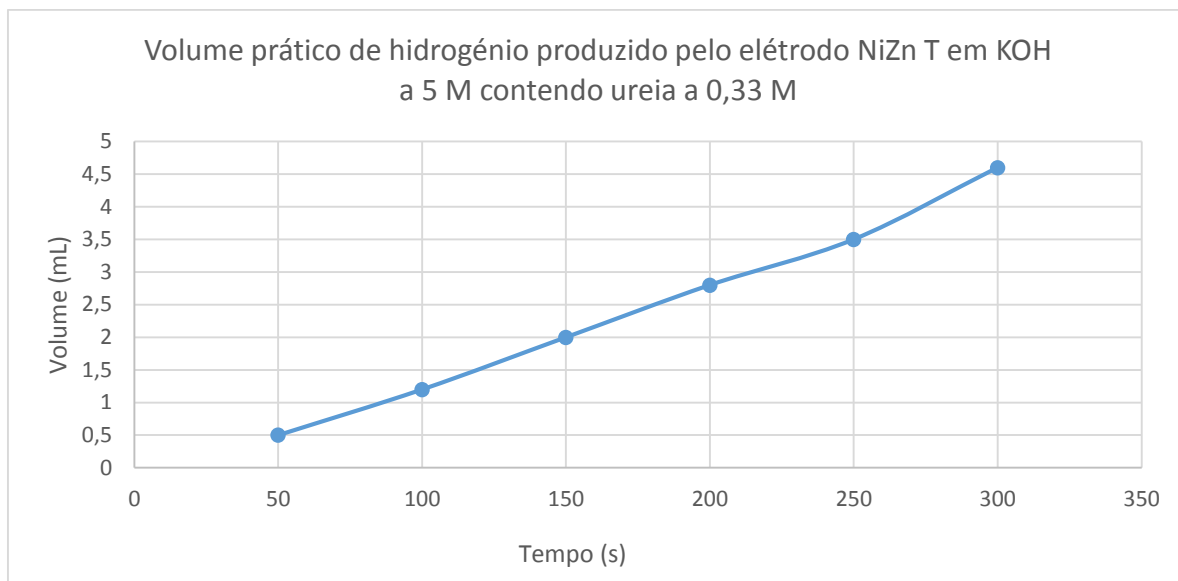
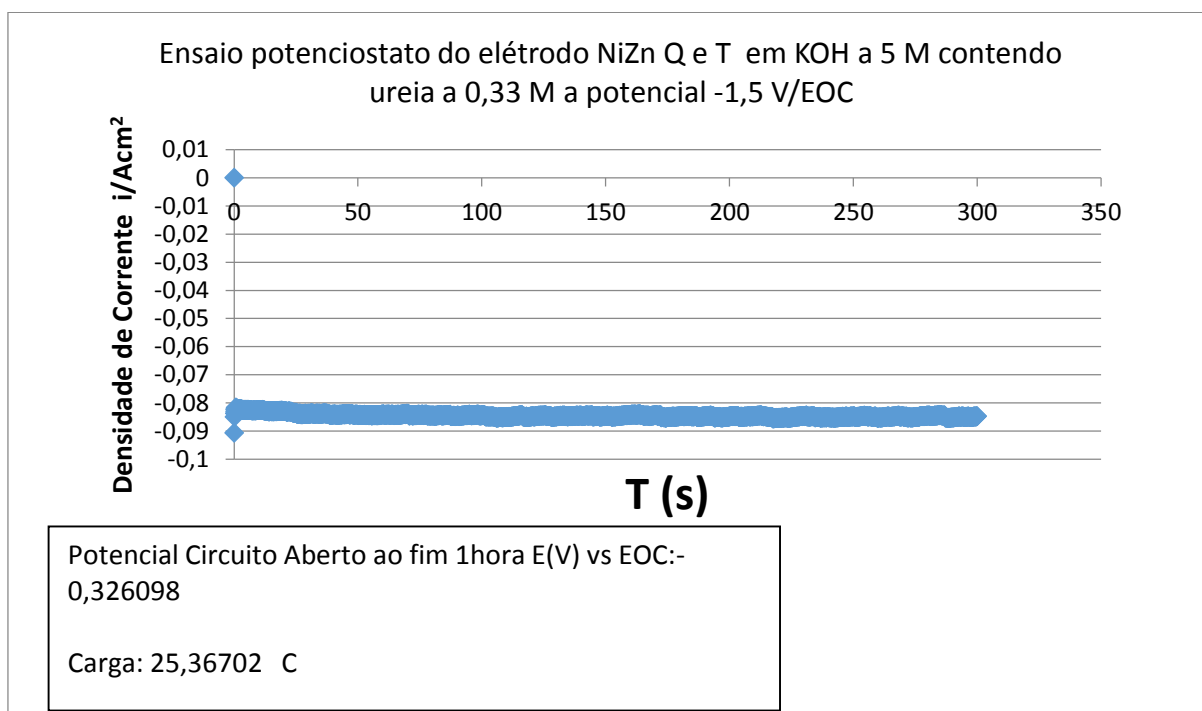


Figura 38: Ensaio potenciostato do eléctrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC

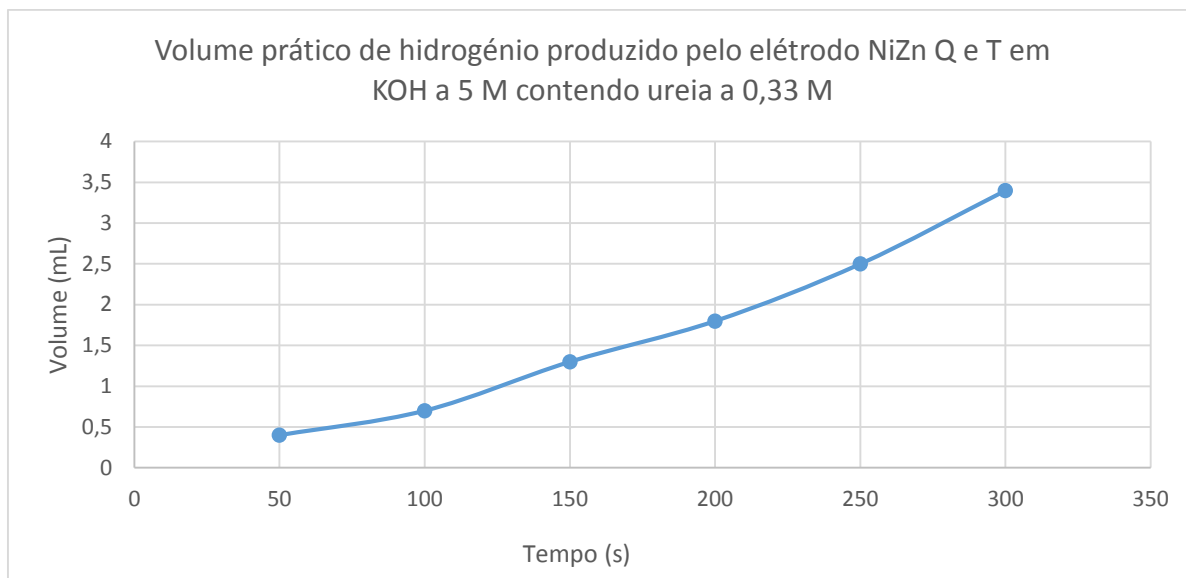


*Figura 39: Volume prático de hidrogénio produzido pelo eléctrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M*



*Figura 40: Ensaio potenciostato do eléctrodo NiZn T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M a potencial -1,5 V/EOC*





*Figura 41: Volume prático de hidrogénio produzido pelo elétrodo NiZn Q e T em KOH a 5 M contendo ureia a 0,33 M*